

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° 182

TOME XVI

FÉVRIER 1905

L'imperméabilisation des tissus

Par M. M. R. ROBINE et M. LINGLIN

L'imperméabilisation des tissus a fait de tout temps l'objet de nombreuses recherches et à l'heure actuelle, cette question constitue encore un des problèmes qui préoccupent vivement l'industrie textile.

Avant de passer en revue les divers et nombreux moyens d'imperméabilisation préconisés par les différents inventeurs, il nous paraît utile de dire quelques mots sur ce qu'on entend par imperméabilisation.

L'imperméabilisation est une opération qui a pour but de communiquer aux tissus la propriété de ne pas se laisser traverser par l'eau. En principe, elle consistera donc à recouvrir ces tissus, ou à interposer entre les fibres qui le composent une ou plusieurs substances hydrofuges ou insolubles dans l'eau.

En réalité et le plus souvent l'imperméabilisation n'est jamais complète, sauf dans certains cas, comme nous l'étudierons au cours de cet article. Elle ne doit même jamais l'être, du moins dans les tissus destinés à la confection des vêtements à l'usage de l'homme. Elle doit être telle que ces tissus tout en étant suffisamment imperméables à l'eau, restent cependant perméable à l'air, c'est-à-dire perdent le moins possible de leur perméabilité gazeuse. C'est

là une condition indispensable exigée par l'hygiène du vêtement dont le tissu doit permettre la vaporisation de la sueur sécrétée par le corps humain. De plus les substances employées ne devront exercer aucune action néfaste sur la solidité, la souplesse, l'aspect, la teinture des étoffes. Elles devront en outre présenter des conditions de stabilité telles qu'elles ne disparaissent pas sous l'influence des diverses exigences de l'économie domestique telles que lavage, broissage, etc.

Les matériaux les plus divers ont été conseillés et employés pour communiquer aux tissus les propriétés énoncées, mais des multiples et quelquefois étranges procédés imaginés depuis cinquante ans pour l'imperméabilisation, il n'en est que très peu qui méritent sérieusement de retenir l'attention et qui soient susceptibles de réelles applications.

Parmi ces substances nous citerons le caoutchouc, la gutta, les hydrocarbures, les graisses végétales et animales, les cires, les résines, les huiles cuites, la gelatine, le celluloïd, les sels et oxydes insolubles, les savons, résinates insolubles. Nous allons successivement passer en revue les procédés employant ces différents corps.

Procédés employant le caoutchouc, ou ses semblables. — Ils consistent ordinairement à dissoudre le caoutchouc ou la gutta dans l'un de ces solvants habituels, tels que la benzine, et à impré-



gner le tissu de cette solution. Par l'évaporation du solvant il reste sur le tissu une mince couche de caoutchouc ou de gutta, qui lui communique des propriétés hydrofuges remarquables. Malheureusement on ne saurait, au point de vue de l'hygiène du vêtement, recommander de tels procédés, car la perméabilité gazeuse se trouve par ce moyen presque totalement disparaître. On sait en effet que les vêtements en caoutchouc ou en cuir provoquent chez ceux qui les portent des transpirations abondantes, évidemment très malsaines et très nuisibles à la santé, la sueur ne pouvant s'évaporer.

Les procédés qui font usage de la gélatine ou du *celluloïd* présentent également, quoique à un moindre degré, le même inconvénient. Nous ne les citerons donc que pour mémoire. Ils consistent ordinairement à faire usage d'une solution de gélatine moyennement concentrée 10-20 0/0, dont on enduit le tissu à imperméabiliser. La gélatine est ensuite rendue insoluble par l'action d'une aldéhyde (formique ou acétique) sous forme gazeuse ou liquide.

Les tissus imperméabilisés à l'aide du *celluloïd* présenteraient en outre le grave désavantage d'être d'un emploi dangereux, étant donnée la facile combustibilité de ce produit.

Procédés employant les hydrocarbures, graisse, résines, cires. — Certains d'entre eux jouissent encore d'une certaine faveur, et non sans raison. Ces substances sont souvent employées associées les unes aux autres, et même quelquefois avec des sels métalliques.

Ce genre d'imperméabilisation avait été signalé dès 1865 par Pelouze et Frémy. Steinhouse, vers la même époque, conseillait également d'imprégner les étoffes de paraffine, seule ou associée à une cire. Le procédé n'eut que peu de succès, car on remarqua que les étoffes perdaient de leur souplesse et de leur aspect. Vallin, en 1891, recommanda l'emploi de la paraffine en solution dans l'essence de pétrole ou dans l'essence de térébenthine et l'application de cette dissolution sur les tissus, soit par pulvérisation, soit par trempage. Les solutions sont relativement faibles, 25 gr. de paraffine par litre d'essence. Tous les autres hydrocarbures ont été essayés et employés soit seuls, soit associés entre eux, ou avec d'autres substances telles que des graisses, cires, résines, sels métalliques, etc. Les mélanges les plus complexes ont été imaginés. Nous en citerons quelques-uns à titre d'exemples.

MM. Berlowitz et Salongo donnent la longue formule suivante :

Stéarine.	40
Paraffine	30
Résine copal	30
Gomme élastique.	30
Colophane	50
Gutta	20
Huile de Romarin	10
Sulfure de carbone	1000
Ether	150

Dutilleul (1900) plonge les tissus dans un bain composé de :

Vaseline.	55 gr.
Paraffine	5 gr.
Huile	10 gr.
Essence de pétrole	5 litres.

Dans le procédé de Mme Vve Penet on fait usage du mélange ci dessous :

Bitume artificiel (provenant de la distillation des pétroles bruts).	100
Pitch (résidus d'huile de palme des fabriques de bougies)	20
Craie.	18

Le mélange fondu est étalé au moyen de rouleaux sur une table continue, et l'excès d'enduit est éliminé par des rouleaux racleurs et égaliseurs.

Rudolf fond des hydrocarbures dans l'eau chaude, puis en fait une émulsion très fine à l'aide de turbines, et il en foularde les tissus à chaud. Ceux-ci sont ensuite mis à sécher à la température ordinaire.

Serkowski (1900) passe d'abord les tissus dans un premier bain chaud composé de benzine, talc et lanoline, puis dans un deuxième bain formé par une solution de gutta ou de balata dans le benzol.

On a également conseillé l'emploi des huiles cuites, telles que l'huile de lin. Les tissus y sont immergés, on les y laisse pendant un temps ordinairement assez long, puis on les passe entre des cylindres compresseurs. Dans certains cas, les huiles sont additionnées de litharge, de blanc de zinc, etc.

Tel est le procédé Gonnet et Raynaud, 1894.

La substance imperméabilisante se compose de :

Huile de lin.	1000 gr.
Litharge fine	20 gr.
Acétate de plomb.	20 gr.

A cette classe de procédés se rattachent ceux qui font emploi des matières grasses retirées du suint de laine et connues dans le commerce sous le nom de lanoline, de suintine.

On sait en effet que les vêtements des Arabes sont imperméables et que cette imperméabilité est due à

ce qu'ils sont confectionnés avec de la laine qui n'a pas subi l'opération de désuintage.

Les essais tentés dans cette voie ont donné d'assez bons résultats, quoique cette méthode présente l'inconvénient de laisser disparaître l'imperméabilisation par le suintage. En outre, les produits que nous venons de mentionner sont d'un prix relativement élevé. Quoiqu'il en soit, ces procédés sont néanmoins intéressants.

La suintine ou la lanoline est employée, dissoute ordinairement dans l'essence de pétrole rectifiée, à raison de 10 à 20 gr. p. 1000. D'après les auteurs de ces procédés les tissus ne perdraient en rien leur aspect, leur souplesse, leur solidité, ni leur perméabilité gazeuse.

De tous les procédés que nous venons de passer en revue, il n'en est que peu qui présentent les conditions d'une bonne imperméabilisation. Seul le procédé à la lanoline ou la suintine, mérite de retenir l'attention, mais il est d'un prix de revient très élevé, surtout si l'on considère la quantité énorme de dissolvant qu'il faut employer.

Nous allons maintenant étudier une classe de procédés plus intéressants, en ce sens qu'ils ont jusqu'à présent donné les meilleurs résultats, et qu'ils les ont surtout justifiés jusque dans une certaine mesure par la pratique. Nous voulons parler des procédés qui, en général, consistent à déposer sur ou entre les fibres des tissus, un oxyde, ou un sel ou un savon métallique, généralement d'alumine, insoluble, qui communique à ces tissus les propriétés hydrofuges désirées. Avant d'entrer dans l'étude des procédés d'imperméabilisation à l'alumine, il nous paraît utile d'examiner quelques procédés employant les sels des autres métaux. Les plus communément employés sont ceux de zinc, de manganèse.

Thornton (1899) emploie le mélange suivant que l'on étend à 30-50° sur les tissus :

Oléate de zinc.	6 parties
Stéarate id.	4 id.
Résinate id.	1 id.
Benzine.	100 id.

Herther emploie un mélange de blanc de zinc ou de plomb, de cire et de térébenthine.

D'autres emploient les sels de chrome, ou des colles chromées.

C'est ainsi que Friedmann (1901) conseille de badiageonner les étoffes avec de la colle, puis avec une solution renfermant un sel de chrome instable susceptible de déposer sur les fibres du sesquoxyde de chrome insoluble.

Matry emploie une colle chromée composée de :

Alun de chrome	2 parties
Colle	2 id.
Sulfate d'ammonium	2 id.
Amphiboline.	34 id.
Eau.	53 id.

Boddinghaus emploie un sel de cuivre. Il imprègne les tissus (envers) d'une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, et l'enduit d'une solution d'acétate de zinc.

Hepburn utilise la propriété des tungstates d'acides gras d'être insolubles dans l'eau. Il les dissout dans la benzine ou le sulfure de carbone.

Mais de toutes les combinaisons métalliques susceptibles d'être employées en vue de l'imperméabilisation, il n'est que celles d'alumine qui aient justifié leur emploi par la pratique industrielle.

Comme pour les autres substances, les mélanges les plus complexes ont été proposés, on a employé les divers sels d'alumine, soit seuls, sous forme de sels minéraux, ou sous forme de savons, soit associés à d'autres sels métalliques ou à des hydrocarbures ou à des graisses ou cires. Nous verrons plus loin que le plus simple, qui consiste tout simplement à employer l'acétate d'alumine seul est encore le meilleur.

Le principe de ce procédé consiste à déposer entre les fibres textiles un oxyde ou un sel, ou un savon d'alumine insoluble. La découverte en est due à Helleswell qui employait un savon d'alumine.

A proprement parler les tissus traités par les savons d'alumine ne sont pas imperméables. L'enduit déposé sur les fibres est bien hydrofuge, il est vrai, mais il ne possède pas d'adhérence et disparaît au moindre frottement. De plus, il communique au tissu une teinte gris sale, d'aspect peu flatteur.

Le plus ancien procédé de ce genre est celui de Dujardin. Cet auteur conseillait d'imprégner les étoffes du mélange des deux solutions suivantes :

1) Alun de potasse.	1000 gr.
Acétate de plomb	1000 gr.
Bicarbonate de soude	600 gr.
Sulfate de soude	600 gr.
Eau	150 litres.
2) Eau	150 litres.
Savon d'huile	450 gr.

Leclercq conseille de passer les tissus dans une émulsion de savon et de cire, puis dans une solution d'un sel d'alumine.

Rudolf opère en sens contraire. Il imprègne d'abord les tissus d'un sel d'alumine, l'acétate, puis

il les passe dans un bain de savon obtenu comme suit :

Savon de suif.	30
Cire du Japon	25
Gomme de Paraguay	1.5
Bon vernis.	1

Lamy passe d'abord les tissus dans un bain de savon de cuivre :

Résine	2 parties
Solution de carbonate de soude.	1 id.
5 à 6 gr. par litre.	

puis dans le bain suivant :

Alun.	10 gr.
Sulfate de zinc	10 gr.
Sulfate de magnésie.	10 gr.
Eau	1 litre.

On les y laisse 10 minutes et on les passe ensuite dans une solution de carbonate de soude à 2 p par litre.

Martin trempe les étoffes à chaud dans :

Eau bouillante.	16 litres
Vinaigre	1 id.
Gélatine	600 gr.
Savon.	600 gr.
Résine	250 gr.

On les passe ensuite dans un bain d'alun bouillant, pendant un quart d'heure, on laisse refroidir à 50°, retire, égoutte et fait sécher.

Menzie (1901) dissout de l'acide oléique ou stéarique dans la potasse à l'ébullition puis il y ajoute du silicate de soude et de la paraffine. Les tissus sont plongés dans ce bain, et au sortir dans un bain d'acétate d'alumine.

La Société Amos et Cie (1896) décompose un savon soluble par un sel d'alumine, de manière que ce dernier soit en large excès. On dissout ensuite le savon formé, après dessiccation dans la benzine, et on en imprègne les tissus à imperméabiliser.

D'autres auteurs ont cherché à faire usage des tanins d'alumine.

Andrews conseille le mélange suivant :

Eau.	4
Sulfate d'alumine	90 à 150
Acétate de plomb	120
Acide tannique	7

Taylor mélange les deux solutions suivantes :

1) Eau.	11 litres 25
Sulfate d'alumine	1.635 gr.
2) Eau.	11 litres 25
Acétate de chaux	1.300 gr.

On décante et on ajoute une solution de tannin à raison de 64 gr. pour 22 litres 500 d'eau. (A suivre).

Les procédés de contact

Quoique le platine soit presque exclusivement employé pour réaliser industriellement la réaction $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$, beaucoup d'autres corps jouissent de propriétés analogues. Parmi les derniers qui ont été proposés, se trouvent par exemple l'acide vanadique, (E. de Haën, brev. all. n° 128.616) et le sulfate de cérium, sous-produit de la fabrication des manchons à incandescence par le gaz (V. Höbling et H. Ditz, brev. all. n° 142.144).

L'oxyde de fer, quoique moins actif que ces derniers corps, est également employé depuis longtemps par la « Verein Chemischer Fabriken » Mannheim, sous forme de résidu de grillage de pyrite.

A propos de cette dernière matière de contact, il sera peut-être intéressant de résumer ici la conférence (1) du professeur Lunge au dernier Congrès de chimie appliquée de Mannheim (mai 1904) dans laquelle le célèbre technologue rendit compte de ses dernières recherches dans cette voie.

Ce travail est la suite des expériences faites en collaboration avec Pollit (2), lesquelles avaient déjà établi plusieurs faits importants, entre autres l'influence de la constitution physique sur l'activité de l'oxyde de fer, et l'action nuisible de la vapeur d'eau.

L'apparition du four électrique à résistance, permettant de mesurer les températures, facteurs de première importance ici, avec une grande précision et par simple lecture de l'intensité du courant, détermina le professeur Lunge à reprendre ses expériences antérieures, faites avec un four à gaz, afin de les vérifier et de les étendre.

A part l'emploi d'un de ces fours, provenant de la Maison C. Heræus à Hanau, les conditions d'expériences restèrent les mêmes, c'est-à-dire qu'un mélange de SO_2 et d'air, soigneusement desséché sur l' SO_4H_2 , tenant en moyenne 4 0/0 en volume de SO_2 , fut conduit sur une couche déterminée de matière de contact, de 20 centimètres de long, placée dans un tube à combustion en verre d'éna.

Les gaz, à leur sortie, traversaient des absorbeurs contenant un volume connu de solution d'iode $\frac{N}{10}$. Après chaque expérience on titrait la quantité d'iode restant, au moyen d'hyposulfite, ce

(1) Publiée depuis, *Zeits. f. angew. Chem.*, Lunge et Reinhardt 1904, 1041.

(2) Lunge et Pollit, *Zeits. f. angew. Chemie*, 1902, sup.

qui donnait la quantité de SO^2 non transformé en SO^3 , dans le tube de contact. Par précipitation ultérieure avec BaCl^2 on pouvait déduire la totalité de l' SO^2 , et par suite, la totalité de l' SO^2 initial. D'autre part, l'air employé traversait un compteur très précis avant de se mélanger à l' SO^2 , on avait ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer la composition moyenne, exacte, du mélange gazeux initial et le rendement, c'est-à-dire le pourcentage de l' SO^2 employé, subissant la transformation en SO^3 dans le tube de contact.

A. — Essais avec l'oxyde de fer.

Les expériences furent effectuées, comme par le passé, avec l'oxyde de fer techniquement pur, provenant du grillage des pyrites d'Aguas Teñidas (Espagne).

E. J. Russel et Norman Smith (*J. Chem. Soc.*, 1900, 340) ayant prétendu que la formation de l' SO^3 sous l'influence des oxydes métalliques et du platine, n'a plus lieu, dans le cas où les gaz sont privés de vapeur d'eau, au moyen de pentoxyde de phosphore fraîchement préparé, il fallait contrôler ce fait pour l'oxyde de fer.

Au dispositif précédemment décrit fut adjoint un long tube, contenant du pentoxyde de phosphore et placé immédiatement devant le tube de contact.

Trois séries d'expériences faites, d'abord, sans le tube à oxyde de phosphore, puis avec ce dernier, et de nouveau sans lui, ne montrèrent aucune différence sensible, dans le rendement obtenu.

L'emploi du tube à oxyde de phosphore permettant d'éloigner les dernières traces de vapeur d'eau, eut pour résultat d'empêcher la condensation de SO^2 dans les parties froides du tube de contact. Ce dépôt de SO^2 difficile à chasser dans les absorbeurs, à cause de son point d'ébullition élevé, fut remplacé par un dépôt solide de SO^3 , facilement volatil (46°). Par suite de cet avantage, l'emploi du tube à oxyde de phosphore fut conservé dans toutes les expériences.

Les expériences suivantes, ne sont autres que la répétition de celles de Lunge et Pollit, mais présentant une plus grande certitude, relativement à l'évaluation des températures, grâce à l'emploi du four d'Heraeus.

Il résulte de ces expériences, qu'en présence d'oxyde de fer, la formation de SO^3 qui est déjà très sensible à 450°, croît constamment jusqu'à 625°, où elle atteint son maximum, avec un rendement de

70,5 0/0, elle diminue ensuite au delà de cette température.

B. — Essais avec l'oxyde de fer contenant de l'arsenic.

La masse de contact arsénifère fut préparée en chauffant de différentes façons, et en proportions différentes, de l'acide arsénieux avec de l'oxyde de fer. On obtint ainsi des produits différents, tenant jusqu'à 5,23 0/0 d'As, mais dont l'activité ne fut en aucun cas, supérieure à celle de l'oxyde de fer pur. Ce résultat semblant en contradiction avec les conclusions de Lunge et Pollit (1) qui attribuaient une influence favorable à l'As, de nouvelles expériences furent faites, mais cette fois avec des corps de composition, non plus accidentelle, mais bien définie.

C. — Essais avec l'arséniate et l'arsénite de fer.

L'influence favorable de l'As avait été attribuée à la présence d'arséniate ou d'arsénite, lesquels par suite de leur propriété de se réduire et de s'oxyder facilement, aurait déterminé le transport de l'oxygène sur l' SO^2 .

Des expériences directes avec ces corps, furent entreprises, dans le but de vérifier cette théorie.

a. Arséniate ferrique.

Ce corps fut préparé de la façon suivante : une solution d'arséniate du commerce $\text{AsO}^3\text{Na}^2\text{H}$ fut rendue tribasique par une quantité calculée de soude et la solution bouillante fut versée dans une solution également chaude de chlorure ferrique. Le précipité résultant filtré, lavé et séché (longtemps à 200°) se présentait comme une poudre brun clair tenant 31,5 0/0 d'As, tandis que la formule $(\text{AsO}^3)_2\text{Fe}^2$ exigerait 38,5 0/0 d'As. Le produit tenait donc un léger excès d'oxyde de fer.

Au début de l'expérience, faite avec cette matière de contact, de faibles quantités d' As^2O^3 se sublimèrent et se déposèrent dans les parties froides du tube. Après l'essai l'arséniate de fer avait pris une teinte verte, repassant au brun, après chauffage dans un courant d'air. Le rendement maximum fut le même que celui obtenu avec l'oxyde de fer pur et à la même température ; 70,4 0/0 de l' SO^2 furent transformés en SO^3 , à 625°.

b. Arsénite ferrique.

Ce corps fut préparé en mélangeant des solutions

(1) *Loc. cit.*

équivalentes de chlorure ferrique et d'arsénite de soude $\text{AsO}_3\text{Na}^2\text{H}$; par évaporation au bain-marie, il se déposa un magma qui fut filtré, lavé et séché au-dessous de 200° . L'analyse de ce corps donna une teneur de 51 0/0 d'As, alors que la formule $(\text{AsO}_3)_2\text{Fe}^2$ exigerait 42 0/0 seulement.

Au début du chauffage se dégagèrent de grandes quantités d' As_2O_3 , comme c'était à prévoir, et les mesures ne commencèrent qu'après que ce dégagement eut cessé.

Le rendement obtenu, fut moins grand, 40,1 0/0 entre 625° et 650° , mais l'action catalytique s'exerce naturellement dans des conditions défavorables quand on part du degré inférieur d'oxydation.

(A suivre).

A. BOILEAU.

Années	Plomb	Cuivre	Zinc
1893	628.000	305.000	378.000
1894	622.000	330.000	384.000
1895	638.000	354.000	417.000
1896	677.000	398.000	424.000
1897	702.000	426.000	443.000
1898	798.000	456.000	469.000
1899	784.000	491.000	489.000
1900	836.000	502.000	478.000
1901	847.000	529.000	507.000
1902	874.000	539.000	545.000
1903	880.000	580.000	574.000

C'est-à-dire que la production a augmenté :

Pour le plomb de 411.700 tonnes = 87,9 %, soit en moyenne par an 4,19 %.

Pour le cuivre de 377.000 tonnes = 185,7 %, soit en moyenne par an 8,84 %.

Pour le zinc de 286.000 tonnes = 100,3 %, soit en moyenne par an 4,78 %.

Pour l'étain de 46.000 tonnes = 102,2 %, soit en moyenne par an 5,11 %.

Pour l'argent de 1.559 tonnes = 37,3 %, soit en moyenne par an 2,66 %.

Pour le nickel de 8.021 tonnes = 438,5 %, soit en moyenne par an 29,23 %.

Tandis que le mercure amène une diminution de 642 tonnes = 16,73 %.

Dans l'augmentation de la production pendant la période indiquée, l'Allemagne intervient pour le plomb, 54.000 tonnes avec une production en 1903 de 145.000 tonnes, et pour le zinc 66.000 tonnes avec une production en 1903 de 183.000 tonnes, les Etats-Unis :

Pour le plomb (1883-1903) 131.000 tonnes avec une production en 1903 de 202.000 tonnes.

Pour le cuivre (1883-1903) 266.000 tonnes avec une production en 1903 de 320.000 tonnes.

La Production Mondiale des Métaux

Plomb, Cuivre, Zinc, Etain, Argent, Nickel, Aluminium, Mercure.

En examinant la situation générale économique, on voit que celle-ci n'a pas subi un changement assez prononcé pour influencer sur le marché des métaux dont nous allons nous occuper. En jetant un coup d'œil rétrospectif sur la production, pour chaque année nous relevons les chiffres suivants en tonnes métriques :

Etain	Argent	Nickel	Aluminium	Mercure
68.800	5.434	4.383	746	3.697
74.800	5.409	4.762	1.240	3.638
76.200	5.233	4.388	1.427	3.853
74.200	5.258	4.427	1.790	3.802
71.000	5.360	4.758	3.394	4.034
70.400	5.324	6.898	4.034	3.784
71.800	5.277	7.855	6.098	3.479
79.300	5.612	7.526	7.810	3.202
87.000	5.463	8.840	7.810	2.984
88.900	5.734	8.739	8.412	3.858
91.000	—	9.850	8.252	3.196

Pour le zinc (1883-1903) 108.000 tonnes avec une production en 1903 de 142.000 tonnes.

Pour l'argent (1889-1902) 1.400 tonnes avec une production en 1903 de 3.185 tonnes.

Pour le nickel (1889-1902) 4.700 tonnes (y compris le Canada) avec une production en 1903 de 5.100 tonnes.

C'est donc la production mondiale du plomb qui accuse la plus forte augmentation en tonnage tandis que la production du nickel, ayant plus de quadruplée, est celle qui a la plus forte augmentation relative.

Il faut tenir compte que cette forte augmentation relative est due à ce que la production et l'emploi du nickel sont encore de date récente et de peu d'importance comparativement au plomb, au cuivre, au zinc et à l'étain.

Sans le large essor qu'a pris l'emploi du cuivre par suite du développement considérable de l'industrie électrique la production n'aurait jamais pu progresser dans une telle mesure.

L'emploi du plomb a également été influencé sensiblement par l'industrie électrique. L'argent, à considérer à part comme métal précieux, accuse la moindre augmentation dans la production qui aurait même

considérablement reculé sans les quantités de plus en plus fortes qui ont été produites conjointement avec le cuivre et le plomb. Il n'y a que la production du mercure qui ait diminué. Quant à la production de l'aluminium, il faut tenir compte de ce que l'exploitation en grand a été rendue possible seulement par l'adoption des procédés de fusion au four électrique.

De tous ces métaux, c'est le cuivre qui occupe le premier rang aussi au point de vue économique : il l'emporte même sur l'argent attendu que la valeur de la production du cuivre en 1903, calculée au prix moyen de l'année s'élève à 830 millions tandis que la production de l'argent en 1902, représente une valeur de 610 millions. La production des autres métaux en 1903 valait :

Zinc, 280 millions ; étain, 270 millions ; plomb, 225 millions ; nickel, 45 millions ; aluminium, 25 millions ; mercure, 20 millions.

Plomb

En Espagne la production a diminué de 9.000 tonnes environ, tandis que celle des Etats-Unis a augmenté environ du même chiffre et celle de l'Allemagne d'environ 5.000 tonnes.

L'importation de minerais de plomb en Allemagne s'est élevée à 70.000 tonnes par an et elle a été de 67.500 tonnes en 1903.

Cette augmentation de 1903 doit être imputée à la production indigène de minerais attendu que la « Königliche Friedrichshütte de Tarnowitz » a augmenté sa production en 1903 environ de moitié par le traitement de minerais de plomb qu'elle avait accumulés.

La production de la Turquie accuse l'accroissement assez considérable de 3.700 tonnes en 1902 à 7.600 tonnes en 1903.

Au Canada, y compris la Colombie britannique, la production a continué à diminuer. D'après les statistiques officielles du Canada la production de plomb argentifère et de plomb contenu dans les minerais a été comme suit : 1901, 23.400 tonnes ; 1902, 10.200 tonnes ; 1903, 8.200 tonnes.

La presque totalité de cette production est expédiée aux Etats-Unis ainsi qu'il ressort dans le tableau ci-après : 1901, 23.700 tonnes ; 1902, 8.900 tonnes ; 1903, 8.700 tonnes.

Pour l'année courante on prévoit une assez forte augmentation de la production. Il est à supposer que sous l'influence de la nouvelle législation du Canada,

la production des minerais qui a été jusqu'ici très irrégulière deviendra plus stable et que peut-être elle subira même une augmentation : c'est que le gouvernement canadien accorde jusqu'au 30 juin 1908 une prime de 75 cts les 100 lbs anglaises sur le plomb produit au Canada de minerais indigènes et cela jusqu'à concurrence de 500.000 par an ; cependant si le prix du plomb à Londres monte à 342 fr. 50 ou au-dessus, cette prime sera proportionnellement réduite.

Le plomb argentifère du Canada a été raffiné jusqu'ici aux Etats-Unis sous le bénéfice de l'admission temporaire après quoi il fut renvoyé en partie au Canada ou exporté en Asie.

Nous évaluons à environ 4.000 tonnes les exportations en Asie de plomb du Canada (par voie de San-Francisco) en 1903. Des gens du métier estiment la consommation annuelle de plomb au Canada à environ 5.000 tonnes.

Les importations de plomb brut en Allemagne ont de nouveau progressé ; elles ont été de 52.400 tonnes atteignant presque le chiffre de 1901.

La consommation allemande paraît s'être élevée à environ 167.500 tonnes en augmentation de 11.500 tonnes sur l'année précédente. Cependant l'augmentation n'a guère été aussi forte en réalité attendu que les stocks aux usines avaient sans doute augmenté quelque peu.

D'une comparaison des exportations allemandes de plomb laminé et de marchandises de plomb il résulte que de 7.517 tonnes en 1894 elles ont monté à 13.939 tonnes en 1903.

Dans la même période, les exportations anglaises de plomb laminé et de marchandises de plomb qui étaient de 18.183 tonnes l'année passée ont subi un décroissement de 1.400 tonnes environ.

On enregistre pour la France une nouvelle diminution de consommation de 5.000 tonnes. Elle est due sans doute à la réduction de consommation de blanc de céruse, dont, comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'emploi pour les constructions publiques et navales est interdit suivant le décret de juillet 1902.

La Russie a vu un accroissement de sa consommation de 23.300 tonnes l'année passée à environ 31.009 tonnes, soit de 8.000 tonnes environ = 33 0/0. Cette augmentation est due à des arrivages plus forts d'Angleterre et d'Allemagne. Les arrivages d'Angleterre s'élevaient en 1903 à environ 14.600 tonnes contre 10.400 tonnes en 1902 et ceux d'Allemagne à 10.300 tonnes contre 6.100 l'année précédente.

Les usines à plomb européennes ont souffert et souffrent encore d'une pénurie de minerais de plomb ; les frais de fusion ont tellement baissé que seules les usines les mieux outillées y trouvent encore leur compte.

Les principales causes de cette réduction sont les suivantes : d'abord quelques mines de Brokenhill n'ont pas encore repris leur exploitation qu'elles avaient arrêtée en 1901 par suite de l'état défavorable du marché de plomb et puis les deux entreprises minières les plus importantes de l'Australie, la « Brokenhill Proprietary Co » et la « Sulphide Corporation » ont, grâce à l'adoption du procédé Huntington-Heberlin, tellement amélioré leurs installations de fusion qu'elles préfèrent fondre leurs minerais elles-mêmes.

A part le mois de mars qui a vu une hausse de prix plus forte et pour lequel le prix moyen était de 331 fr. il n'y a eu en 1902 que des fluctuations de prix peu importantes tout comme dans l'année passée. De même pendant les dix premiers mois de l'année courante les prix n'ont varié qu'entre 278 fr. et 315 fr.

Le prix moyen du plomb à New-York qui en 1902 a été de 462 fr. environ la tonne, s'élève pour 1903 à environ 488 fr. 5 la tonne, les droits de douane américains s'élevant à 243 fr. la tonne.

Voici le prix moyen par tonne du plomb étranger à Londres :

1896, 281 fr. ; 1897, 311 fr. 20 ; 1898, 325 fr. 5 ;
1899, 373 fr. 75 ; 1900, 426 fr. 5 ; 1901, 314 fr. 75 ;
1902, 283 fr. 50 ; 1903, 290 fr. 75 ; 1904, 294 fr.

(A suivre).

L. FABRE.

FABRICATION DES PAPIERS DE FANTAISIE

Par Ch. FRANCHE (d'après Wyatt).

Papier transparent. — Il y a plusieurs méthodes pour rendre le papier transparent parmi lesquelles la suivante a été recommandée :

Huile de lin bouillante et blanchie. 120 parties.

Tournure de plomb 6 »

Oxyde de zinc 30 »

Térébenthine de Venise. 3 »

Les ingrédients sont placés dans un vaisseau de fer ou autre approprié dans lequel ils sont intimement mélangés, et le tout est bouilli pendant 8 heures. La mixture est abandonnée au refroidissement, puis additionnée en agitant de : copal blanc 30 parties

sandaraque 2 parties et ces éléments bien incorporés par agitation.

Papier calque. — Des feuilles de papier lisse mais non collé sont placées à plat sur une table et soigneusement recouvertes d'un côté avec un vernis composé de baume du Canada et d'huile de térébenthine. La brosse employée dans ce but est très propre et lorsque la première feuille est enduite de cette manière, elle est accrochée après un cordeau pour y sécher. On poursuit alors l'opération sur d'autres feuilles ; dans le cas où une couche de vernis ne rend pas suffisamment transparent le papier, une seconde peut être appliquée, lorsque la première est complètement sèche.

Papier verni. — Quand on désire vernir la surface de papier, carte, carton, etc., elle doit d'abord être rendue non absorbante par deux ou trois couches de colle, qui empêchent également l'action du vernis sur la couleur ou le dessin qui peuvent exister dans le papier. La colle peut être faite en dissolvant de la colle de poisson dans l'eau chaude, ou en faisant bouillir des rognures de peau propres dans l'eau jusqu'à solution claire, que l'on filtre ensuite. Si cela est nécessaire, pour les cas très délicats, la colle ainsi préparée peut être purifiée avec un peu de blanc d'œuf. La colle peut être appliquée comme dans le cas précédent avec une brosse, mais la couche doit être légère, spécialement la première, de crainte que les encres en couleur ne coulent, et ne se fondent en pâtés. Lorsque la colle est sèche, le vernis est appliqué à la manière ordinaire.

Papier huilé. — Les feuilles de papier sont brassées avec de l'huile de lin bouillante et pendues pour quelles sèchent. Le papier ainsi préparé est imperméable et a été employé comme succédané des vessies et peaux pour couvrir les pots de confitures, etc., mais l'introduction du papier parchemin l'a complètement supplanté.

Papier lithographique. — Ce papier sur lequel on écrit avec l'encre lithographique peut être préparé par une des formules suivantes :

1° Prenez amidon 180 gr. ; gomme arabique 60 gr. ; alun 30 gr. faites une solution concentrée de chacun d'eux séparément dans l'eau chaude, puis mélangez le tout et filtrez. Appliquez encore chaud sur un côté du papier au moyen d'un pinceau ou d'une éponge douce. Une seconde et troisième couche peuvent être données quand la première est sèche. Le papier est finalement passé à la presse pour le rendre lisse ;

2° Le papier doit d'abord recevoir trois couches de colle légère, une bonne couche d'amidon blanc

et une couche d'une solution faible de gomme gutte dans l'eau. Ces ingrédients doivent être appliqués froids avec une éponge et chaque couche séchée doucement avant de procéder à la seconde.

Papier buvard. — Ce papier qui doit être très absorbant n'est pas collé mais est préparé avec de l'amidon qui, en rendant les fibres adhérentes entre elles, n'affecte pas ses propriétés absorbantes. Dunbar donne une recette pour faire le papier buvard qui a été expérimentée avec succès et dont nous donnons un court extrait.

On doit choisir de préférence pour le papier buvard des matières de première qualité, chiffons de coton de la meilleure espèce, les bouillir avec 2 kg. de soude caustique par 50 kg. si l'on n'a pas de facilités pour les bouillir dans la chaux seule. Quand ils sont mis dans la machine à broyer, laver intimement les chiffons avant de les laisser aller sous le rouleau ; alors, les réduire en demi-pulpe et autant que possible les diriger vers le pocheur. Lorsqu'ils ont la couleur désirée les égoutter. La plaque broyeuse doit être bien tranchante et le rouleau broyeur et la plaque également en bon état ; la pulpe ne doit pas séjourner dans la broyeuse plus d'une heure et demie. Pour le buvard rose on emploie 2/3 de chiffons blancs de coton et 1/3 de rouge turc si on peut s'en procurer de beaux, ou bien on les teint avec de la cochenille de la teinte désirée. Vider la machine avant de commencer et s'assurer que les pompes à vide sont en bonne conditions. Enlever les poids du rouleau de couche et s'il y a des vis de pression relever un peu le rouleau de couche du haut. Enlevez la courroie à secousses, car les secousses ne sont pas nécessaires. Pressez doucement avec la première passe et ayez le rouleau du haut de la seconde passe recouvert avec une enveloppe semblable au rouleau de couche enveloppé. Séchez bien, et passez à travers un calendreur avec poids et roulez aussi doucement que possible, juste suffisant pour adoucir légèrement la surface.

Papier parchemin. — Ce papier qui est largement employé pour couvrir les pots et vases de confitures et de conserves, est préparé suivant le procédé de Poumarède et Figuier comme il suit :

Du papier blanc non collé est plongé dans un bain d'acide sulfurique concentré pendant 1/2 minute ($D = 1,842$), puis ensuite dans de l'eau contenant un peu d'ammoniaque. Dans le procédé de Gaine (1857) du papier non collé est plongé pendant quelques secondes seulement dans de l'acide sulfurique dilué avec 1/4 de son volume d'eau (l'acide étant versé

dans l'eau) et la solution doucement refroidie au contact de l'air. Le papier est ensuite lavé avec de l'ammoniaque faible. Ce procédé qui a été employé en grand par MM. De la Rue and Co produit un bien meilleur papier parchemin que le premier.

Le *papier tournesol*, pour déceler la présence des acides, est préparé en faisant tout d'abord une infusion de tournesol. Broyer au mortier 30 gr. de tournesol avec un peu d'eau bouillante, puis ajouter alors plus d'eau bouillante, de 90 à 120 gr. en tout, et faire bouillir dans un vase pendant quelques minutes ; finalement diluer avec de l'eau bouillante pour faire en tout 1/4 de litre et lorsqu'elle est froide filtrer la liqueur. Pour préparer le papier réactif, une quantité suffisante de liquide est versée dans un plat et des feuilles de papier non collé sont immergées dans le liquide bleu, puis suspendues par une corne pour s'égoutter, puis sécher.

On en traite ainsi autant de feuilles que l'on désire et après séchage on les coupe en bandes convenables pour l'usage.

Le *papier de tournesol rouge* pour déceler de faibles traces d'alcali dans les liquides, peut être préparé en plongeant une baguette de verre, préalablement mise dans une solution d'acide sulfurique très dilué, dans la moitié de l'infusion totale, et répétant avec précaution l'opération jusqu'à ce que le liquide tourne du bleu au rouge faible. Le papier non collé, imbibé de cette solution acquiert une couleur rougeâtre et est très sensible à l'action de solutions alcalines faibles, la vapeur d'ammoniaque ramène également le bleu instantanément.

Le *papier au safran* est préparé en plongeant des feuilles, non collées dans une décoction de safran. Le papier devient jaune après dessiccation et tourne au brun dans les solutions alcalines.

Papiers de couleurs unis

Le papier à employer doit être collé, bien plat, sans plis ni boutons. Pour donner une seconde couche à son papier, il faut attendre que la première soit sèche.

Le papier uni se fait par deux ouvriers : l'étendeur, apprenti qui étend la couleur sur les feuilles avec la brosse, et le fonceur, ouvrier expérimenté qui égalise et finit la feuille.

Les papiers clairs ne reçoivent qu'une couche ; au contraire, les papiers foncés en reçoivent deux et même trois. Il faut éviter de faire les papiers foncés en une seule fois, car, dans beaucoup de cas, malgré

l'habileté de l'ouvrier, on n'obtient pas des teintes bien égales. La couleur de la seconde couche n'est jamais aussi épaisse que celle de la première.

Le papier est mis à sécher en le posant à cheval sur des cordes. Quand il est sec, on le dresse, on fait disparaître les plis et on réunit les feuilles en mains. On lisse le papier à la pierre plate, ou au galet de verre. Lorsque la couleur renferme de la colle à lisser, le lissage se fait généralement bien et ne présente aucune difficulté; mais, quand la couleur en est privée, il faut passer à la surface du papier une très légère couche de colle à lisser ou d'encaustique, ou de talc en poudre fine. Dans ces conditions, le lissage va très bien et la couleur monte d'une façon très régulière.

Nous donnons ci-après la composition de quelques couleurs pour papiers unis, d'après M. Fichtenberg.

Base pour environ une rame de papier grand raisin :

N° 1. — *Rouge marocain*

1^{re} couche :

Mine orange 2 kil.
Colle de pâte 3 —

2^{me} couche :

Laque rouge, selon que l'on
veut plus ou moins foncé. 1 1/2 à 2 kil.
Colle de pâte 2,3

N° 2. — *Rouge foncé*

Laque de rouge foncé . . . 3 kil.
Colle de pâte 4 —

Si on veut faire bien foncé, et quand on a fini une rame, on éclaircit le restant de la couleur pour faire la deuxième couche.

N° 3. — *Rouge moyen*

Laque rouge foncé 2 kil.
Colle de pâte 4 —

N° 4. — *Rose*

Laque rouge foncé 1 kil.
Blanc d'Espagne qu'on laisse
se dilater dans l'eau. . . . 1 kil. 1/2
Colle de pâte 4 —

Si l'on veut faire plus clair, on prend du rouge moins foncé ou plus de blanc d'Espagne, ou bien on peut se servir aujourd'hui de blanc de zinc, qui est commun et pas très cher. Avec le blanc les nuances viennent plus belles.

N° 5. — *Bleu foncé*

Bleu de Prusse en pâte. . . 3 kil.
Colle de pâte 4 —

N° 6. — *Bleu moyen*

Bleu de Prusse en pâte. . . 2 kil.
Colle de pâte 4 —

N° 7. — *Bleu clair*

Bleu de Prusse en pâte . . 1 kil. 1/2
Blanc de zinc. 1 —
Colle de pâte 4 —

Il ne faut pas prendre du blanc d'Espagne ou de Meudon, la couleur passerait au gris.

N° 8. — *Bleu fin*

Bleu fin en pâte. 4 kil.
Colle de pâte 4 —

On tiendra la couleur un peu forte.

N° 9. — *Vert foncé*

Laque jaune 1 kil. 1/2
Bleu de potasse en pâte . . 2 —
Colle de pâte 4 — 1/2

En donnant deux couches de la sorte pour qu'elles soient belles et foncées.

N° 10. — *Vert moyen*

Même proportion et ne donner qu'une couche.

N° 11. — *Vert clair*

Bleu de Prusse en pâte. . . 1 kil.
Laque jaune 1 —
Blanc de zinc. 1 —
Colle de pâte 4 —

La formule dépend de la nuance qu'on veut obtenir : si l'on veut un ton bleu on met plus de bleu ; au cas contraire on ajoute plus de laque jaune.

N° 12. — *Vert fin*

On donne une première couche avec :

Bleu de Prusse en pâte . . 1 kil.
Laque jaune 1 —
Blanc de zinc. 1 —
Colle de pâte 4 —

Et une deuxième couche avec :

Vert de Schweinfurt, en pâte 3 kg.
Colle de peau (tremblante). 3 —

On prend comme base pour la colle tremblante 12 litres d'eau sur 1 kil. de colle forte, première qualité.

Si on veut avoir cette couleur bien belle, il faut

donner 2 couches et tenir le bain de couleur plus fort et mettre de la colle à lisser (cire et savon).

N° 13. — *Jaune*

1 kil. 1/2 curcuma en poudre qu'on laisse bouillir avec 1/4 alun dissous dans 12 litres d'eau.

On tire au clair et on laisse refroidir. Si on veut l'employer on prend de la colle de pâte, on l'étend avec cette décoction, suivant les nuances qu'on veut obtenir.

N° 14. — *Deuxième jaune*

Laque jaune 2 kil.
Colle de pâte 3 —

N° 15. *Troisième jaune*

Jaune de chrome, en pâte . . . 2 kil.
Colle de pâte 3 —

N° 16. — *Jaune pomme d'or*

Jaune de chrome foncé 4 kil.
Mine orange en poudre 1 —
Colle de pâte 4 —

N° 17. — *Orange*

Mine orange en poudre 3 kil.
Colle de pâte et tenir le bain plus fort 4 —

N° 18. — *Basane*

Terre d'Italie jaune 2 kil.
Colle de pâte 4 —

N° 19. — *Violet*

Laque violette 1 kil. 1/2
Colle de pâte 3 —

N° 20. — *Lilas*

Laque rouge 1 kil.
Laque violette 1/2 —
Bleu de Prusse en pâte 1/2 —
Blanc de zinc 2 —
Colle de pâte 3 —

Si on veut que le lilas vire au bleu, il faut prendre plus de bleu de Prusse; s'il doit être rougeâtre, plus de rouge.

SUCCÉDANÉ DU SAVON

UTILISATION DES FRUITS DU SAPINDUS UTILIS

Par M. ACH. LIVACHE, ingénieur-chimiste (1)

Dans une publication spéciale du gouvernement

(1) Communication faite à l'Office du gouvernement général de l'Algérie.

général de l'Algérie (*Informations agricoles, Bulletin n° 11, 1895*), le service botanique a fait connaître un arbre du genre *Sapindus*, importé en Algérie en 1845. Cet arbre est le *Sapindus utilis*, dit aussi *Sapindus savonnier*.

Le *Sapindus utilis* donne un fruit qui, mûr, est glabre, charnu, de la grosseur d'une châtaigne, devenant, par la dessiccation à l'air, un peu coriace, gommeux, translucide; la couleur varie du vert jaunâtre au brun. A l'intérieur du fruit est une graine noire, lisse, sphérique, contenant une amande huileuse.

Le *Sapindus utilis*, multiplié par graines, a produit un certain nombre de races ou variétés, dont la distinction a une assez grande importance quand il s'agit de choisir des boutures, car le rudiment peut varier dans des proportions énormes d'une variété à l'autre.

Par bonheur, le *Sapindus* se multiplie avec la plus grande facilité; après deux années, une bouture bien soignée arrive à mesurer trois mètres; dans un sol profond, frais, il peut entrer en rapport à six ans, mais, pendant de longues années, la production augmente régulièrement; un arbre adulte donne de 25 à 100 kil. de fruits faciles à cueillir vers la fin de l'automne, et même dans le courant de l'hiver.

M. Revoil, gouverneur général de l'Algérie, m'invita à chercher une utilisation de ces fruits, dont il mit à ma disposition un lot assez important. On sait que ces fruits sont employés, comme succédanés du savon, en Chine, au Japon, dans l'Inde, aux Antilles; ils sont, en effet, comparables au bois de Panama par la saponine qu'ils contiennent et, de plus, ils renferment une matière gommeuse qui donne une sorte d'apprêt aux tissus de laine et de soie lavés dans une décoction de ces fruits.

Composition des fruits du *Sapindus utilis*

Si l'on traite par l'eau les fruits du *Sapindus* simplement desséchés à l'air et débarrassés de la graine qu'ils renferment, on obtient une solution savonneuse mais il faut un temps relativement assez long pour que le pouvoir détersif soit suffisant, par suite de la matière gommeuse qui empêche la dissolution rapide de la saponine. Si, pour hâter l'action de l'eau, on veut réduire la coque en poudre, on n'y parvient qu'avec les plus grandes difficultés, parce qu'elle s'écrase, glisse dans les dents du broyeur et les encrasse facilement.

J'ai pensé alors à soumettre ces fruits, préalablement débarrassés de la graine, à une torréfaction; il

suffit, en effet, de les exposer à une température de 130-140° pendant trois ou 4 heures, pour obtenir, après refroidissement, une substance cassante, friable et pouvant être facilement amenée à l'état de poudre bien homogène. La perte de poids due à cette torréfaction est de 10 0/0 environ.

Mais il était important de voir si la torréfaction ne fait pas subir de modifications trop grandes à la composition des fruits, principalement au point de vue de la matière utile, la saponine, et du principe gommeux constitué par des matières pectiques. A cet effet, j'ai donné des échantillons à l'analyse et j'ai obtenu les nombres suivants :

	Fruits desséchés à l'air	Fruits torréfiés à 140°
Eau	8,94	4,02
Partie soluble dans l'eau .	73,92	78,89
Partie insoluble dans l'eau.	17,14	17,09

La torréfaction n'a donc eu qu'une action très faible sur la composition du fruit, consistant dans la solubilisation d'une petite quantité des principes insolubles dans l'eau.

Si l'on pousse plus loin l'analyse, on trouve comme composition pour 100 parties :

	Fruits desséchés à l'air	Fruits torréfiés à 140°
	—	—
Eau	8,94	4,02
Partie insoluble dans l'alcool à à 90° froid . .	21,23	15,33
Partie soluble dans l'eau { Comptée comme saponine. Partie soluble dans l'alcool à 90° à froid . . .	52,69	63,56
Partie in- soluble { Soluble dans dans l'acide chlor- l'eau hydrique . .	5,12	5,53
	Acide pectique. .	4,57
	Cellulose. . .	6,99

Cette analyse montre donc la forte teneur en saponine des fruits du *Sapindus*, même si l'on tient compte des matières étrangères qui, avec le mode d'analyse adopté, peuvent forcer un peu le chiffre de la saponine. M. Mercier avait du reste indiqué, pour certains échantillons, jusqu'à 37,76 0/0 ; or, l'écorce de bois de Panama ne contient que 8,65 de saponine.

A la vérité, la torréfaction diminue la teneur de la saponine, mais la poudre obtenue en renferme encore une teneur supérieure à celle de la saponine

d'Orient qui en contient 14 0/0. Ajoutons que la partie soluble dans l'alcool à froid et que l'on ne peut regarder comme de la saponine, fait cependant fortement mousser l'eau avec laquelle on l'agite. Elle renferme peut-être un principe analogue à l'aphrodescine trouvée par Rochleder dans les marrons d'Inde, qui est très voisine de la saponine, quant à ses propriétés, mais qui s'en distingue par sa solubilité dans l'alcool.

Torréfaction et pulvérisation des fruits du *Sapindus*

Par la torréfaction à 130-140° et un simple passage au moulin, on obtient aisément une poudre dont les éléments solubles dans l'eau entrent facilement et rapidement en dissolution. Cette poudre ne reprend pas sensiblement l'humidité quand on la laisse à l'air et peut, sans se modifier, se conserver et être expédiée en sacs.

Agglomération de la poudre en pains

La poudre de *Sapindus* peut être facilement mise en pains analogues à des pains de savon. A cet effet, il suffit de malaxer cette poudre avec 26 à 28 0/0 d'eau ; la poudre prend alors une coloration rouge qui passe au brun ; en même temps les composés pectiques se gonflent et forment un véritable ciment ; il est facile de donner à cette pâte une forme marchande, en pains ou en barres.

L'addition d'eau doit être faite avec beaucoup de soin. Si, en effet, la quantité d'eau est insuffisante, la pâte est trop lourde à travailler ; si, au contraire, l'eau est en excès, elle devient trop fluente et n'a plus la consistance voulue pour être moulée.

La dessiccation des pains se fait lentement à l'air libre et ils acquièrent, après avoir perdu un tiers environ de l'eau ajoutée, une compacité et une solidité parfaites ; lorsque, ensuite, on les utilisera pour le savonnage du linge, comme on ferait d'un savon ordinaire, ils ne s'effriteront pas, mais pourront être consommés en conservant bien leur forme.

Utilisation du *Sapindus* torréfié

La poudre de *Sapindus* torréfié, mise dans l'eau tiède, donne immédiatement une mousse abondante. A la dose de 10 à 15 grammes par litre d'eau, on a un liquide qui donne, pour le lessivage, d'excellents résultats, tout à fait comparables aux meilleures lessives employées ; des expériences comparatives qui ont été faites ne laissent aucun doute sur le résultat. La seule précaution à prendre consiste dans un rin-

gache plus complet pour enlever la couleur jaunâtre donnée à l'eau par les principes qui ont subi un commencement de décomposition lors de la torréfaction et pour bien débarrasser le linge des petits fragments insolubles de la poudre. Du reste, pour éviter ce dernier inconvénient, on aurait peut-être avantage à bien agiter la poudre avec de l'eau tiède et à décanter la partie claire pour l'employer au lessivage.

Un avantage sérieux du Sapindus torréfié est qu'il peut être employé sans crainte de détérioration des linges de couleur puisque son action se produit sans addition de produits alcalins.

La poudre, mise en pains, peut être de même employée pour le nettoyage, tout comme on emploie un pain de savon ordinaire.

Etude de la graine

On a vu que le fruit du Sapindus renferme une graine qui contient une amande.

L'examen de l'amande montre qu'elle est assez riche en huile ; mais, cette huile, n'est pas siccative et, par suite, il ne semble pas qu'il puisse y avoir avantage à en pratiquer l'extraction.

La seule utilisation de la graine serait de la faire servir de combustible pour la torréfaction des coques de Sapindus qui, ainsi pratiquée, se ferait dans d'excellentes conditions.

En résumé, il est possible d'utiliser les coques du Sapindus utilis en les transformant par torréfaction et pulvérisation en une poudre facile à transporter ainsi qu'à employer et susceptible d'être mise sous forme de pains et de barres.

La poudre et les pains constituent des produits marchands pouvant être utilisés directement pour le lessivage où ils remplacent avantageusement le bois de Panama. Ils pourraient également être usagés comme parements.

L'outillage nécessaire pour effectuer les opérations de torréfaction et de pulvérisation peut être tout à fait primitif pour une petite fabrication.

Le combustible nécessaire pour la torréfaction serait constitué pour la majeure partie, sinon pour la totalité, par les graines des fruits dont le poids représente presque la moitié de celui des coques (44 0/0).

Il semble donc, en dehors des usines qui pourraient avoir avantage à obtenir en grand ces produits, qu'il serait facile de créer une véritable petite industrie familiale, ne demandant ni outillage compliqué, ni achat de combustible ou de matières acces-

soires et qui, cependant, pourrait être assez rémunératrice puisqu'elle utiliserait un produit pour lequel, actuellement, on n'a pas encore trouvé d'utilisation régulière.

ELECTRO-CHIMIE

Réponse à une critique de M. Schoop relative à ma note intitulée : Action de la lumière sur la formation des accumulateurs (1).

Le fait que j'ai observé récemment, concernant l'action exercée par la lumière sur la vitesse de formation des accumulateurs, constitue, n'en déplaise à M. Schoop, un fait réellement nouveau et qui, par cela même, n'a pas encore été décrit dans aucun traité d'accumulateurs.

M. Schoop prétend avoir signalé, bien avant moi, l'influence de la lumière sur la formation des plaques d'accumulateurs ; mais cela n'est pas tout à fait exact et voici pourquoi :

1° Parce qu'il n'a jamais étudié quelle était l'action de la lumière ou de l'obscurité sur la vitesse de formation des plaques négatives ;

2° Parce qu'il n'a pas non plus déterminé le rôle que jouait la lumière ou l'obscurité dans la vitesse de formation des plaques positives à oxyde rapporté, ni même de celles du type Planté.

La seule observation intéressante que M. Schoop ait faite consiste à avoir démontré qu'une lame de plomb, recouverte préalablement d'une couche de peroxyde de plomb électrolytique, subissait une modification dans sa teinte par l'action de la lumière.

Pour établir ce fait, M. Schoop découpait dans une feuille de plomb, qui avait été auparavant peroxydée par le procédé Planté, deux lamelles, et il exposait l'une d'elles à l'action des rayons solaires et l'autre il la plaçait dans l'obscurité.

Après quelques heures, il constata que la couleur du peroxyde, noire d'abord sur les deux lamelles, était notablement modifiée sur la lamelle illuminée. A la lumière solaire, la teinte noire était devenue rouge fauve, tandis que la lamelle restée dans l'obscurité avait conservé sa couleur noire.

De ce qui précède il résulte donc que M. Schoop n'a étudié, en réalité, que l'action de la lumière et de l'obscurité sur une lame de plomb recouverte de peroxyde électrolytique et non pas sur une électrode positive, à oxyde rapporté, pendant sa formation, ce

(1) Voir la *Revue de chimie industrielle* de mars 1904

qui n'est pas du tout la même chose. Les observations de M. Schoop, relatives à l'action de la lumière sur le peroxyde de plomb, se rapprocheraient plutôt de celle que j'avais faites il y a quelque temps, concernant l'action de la lumière sur le sous-chlorure d'argent.

Et en effet, voici ce que j'avais observé (1) :

Lorsqu'on plonge pendant quelques minutes (10 à 15) dans une solution de chlorure sulfurique à 40° une lame d'argent, celle-ci se recouvre d'une couche excessivement mince de sous-chlorure d'argent violet foncée.

Si l'on expose ensuite cette lame après l'avoir lavée et essuyée, à l'action de la lumière, on observe ce fait singulier qu'elle blanchit, ou du moins que sa teinte devient plus claire, comme cela s'observe avec le peroxyde de plomb dont la teinte devient également plus claire en passant du brun noir au brun rougeâtre.

En exposant cette lame recouverte de sous-chlorure aux différentes parties du spectre solaire, j'ai obtenu les résultats suivants :

(1) Voir le *Formulaire physico chimique*, par D. Tommasi, page 37.

Rayons rouges. — La teinte du sous-chlorure devient plus foncée.

Rayons jaunes. — La teinte du sous-chlorure devient un peu plus foncée, mais pas autant que dans les rayons rouges.

Rayons verts. — La teinte du sous-chlorure blanchit fortement.

Rayons bleus. — La teinte du sous-chlorure blanchit aussi fortement qu'à la lumière ordinaire.

Rayons violets. — La teinte du sous-chlorure blanchit très faiblement.

En serait-il de même si l'on exposait aux divers rayons du spectre solaire une lame de plomb recouverte de peroxyde de plomb ?

D. TOMMASI.

LES HÉLICES TRANSPORTEUSES GANDILLON

et les anciennes vis d'Archimède.

Les hélices transporteuses Gandillon, dont la supériorité sur les anciennes vis à filet plein, dites vis

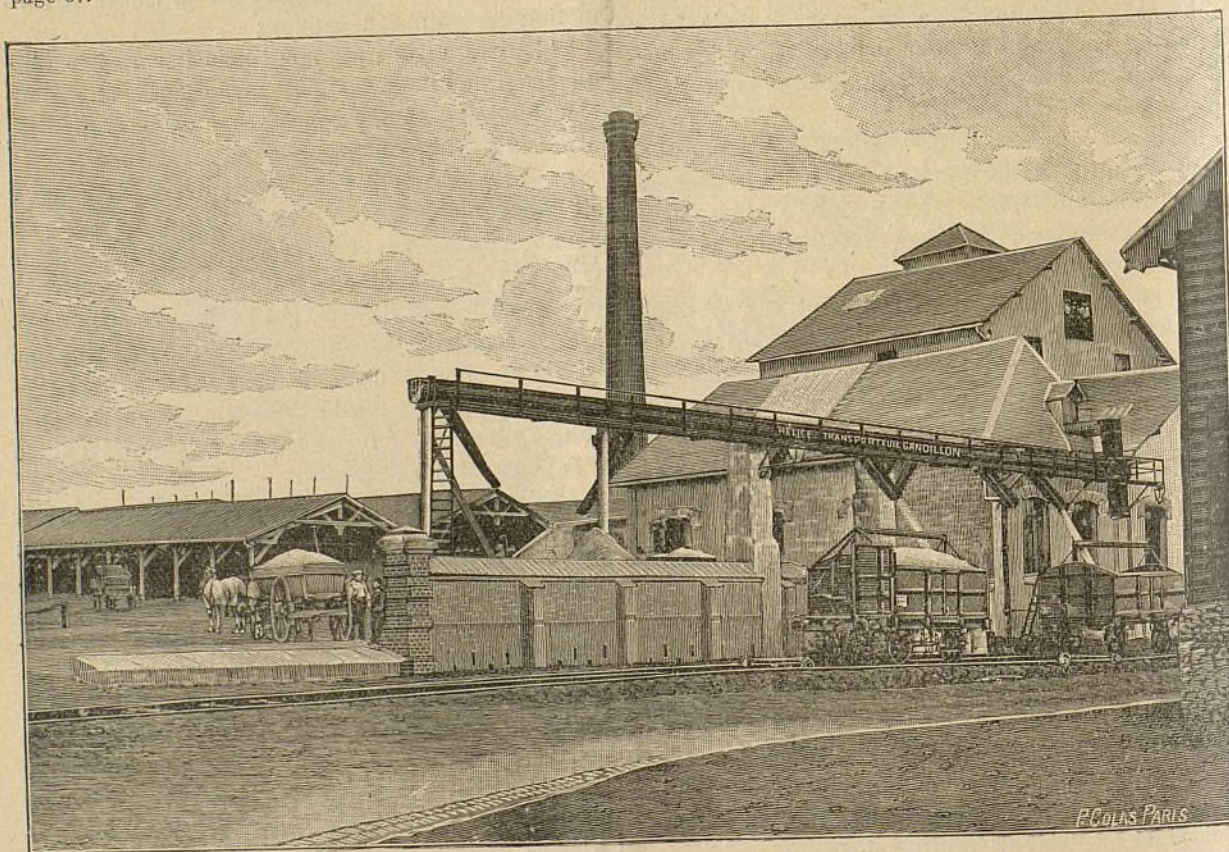


Fig. 1.

d'Archimède tient aux causes que nous avons indiquées en mars 1901, ont, depuis cette époque, été employées avec succès dans les fabriques d'agglomérés de houille, dans les fabriques de soude, de papier et de carton, dans les fabriques de crème de tartre, dans les malteries et brasseries, dans les distilleries de betteraves, les sucreries, les féculeries et les amidonneries, où leur propriété de ne jamais s'engorger, rend de réels services et la gravure ci-dessus, figure 1, montre une « hélice transporteuse Gandillon » de 28 m. 25 de longueur, qui transporte par heure, dans une sucrerie du département de la Somme, 18.000 kilos de pulpe sortant des presses qu'elle déverse, simultanément ou alternativement, dans trois wagons de chemin de fer et dans les chariots de culture qui se voient dans la cour de la sucrerie.

Nous avons publié, en juillet 1899, le dessin d'un mécanisme de conjugaison de deux hélices transpor-

teuses à angle droit. Voici, figure 2, le dessin d'un nouveau mode de conjugaison de trois hélices trans-

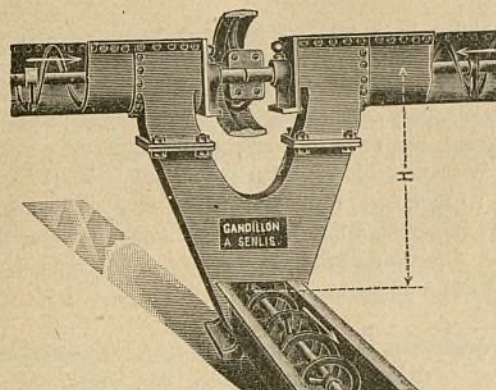


Fig. 2.

porteuses, les deux hélices du haut amenant les matières dans l'hélice du bas, et l'on voit bien,

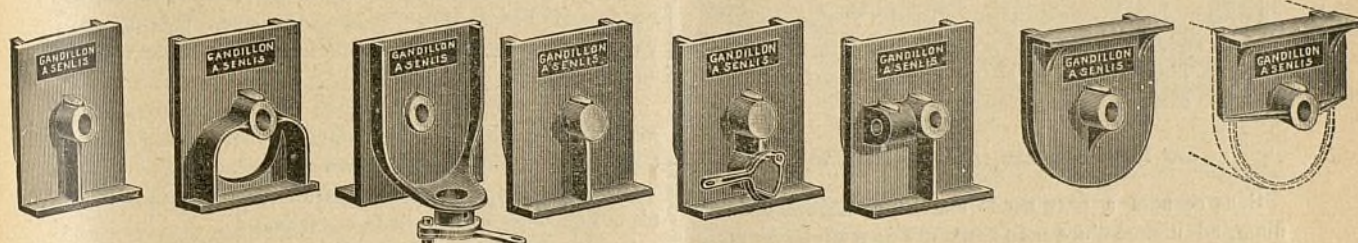


Fig. 3.

encore cette fois, que ces matières, tombant des auges supérieures, dans les spires de l'hélice transporteuse inférieure sont immédiatement entraînées par cette dernière, et qu'aucun engorgement ne peut se produire, quand même les matières transportées, seraient humides ou empâtées et glisseraient mal dans les auges des « Hélices transporteuses Gandillon » que la grande variété des types de plateaux d'extrémités des auges, figure 3, permet d'appliquer dans tous les cas.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Dosage de la cellulose dans la pâte de bois,
par KLASON (*Pulp and paper Magazine*, n° 1, janv. vol. II, p. 13).

L'auteur comprend comme cellulose les hydrates de carbone, non solubles dans les solutions de bisulfite de calcium ou de magnésium après chauffage pendant 34 heu-

res à la température d'ébullition du toluène, soit 188° C. Ce traitement fait dissoudre tous les autres hydrates de carbone combinés à la cellulose, comme l'hydrocellulose et l'oxycellulose. La cellulose pure doit donner une solution limpide dans l'acide sulfurique concentré, qui ne doit noircir que peu à peu. Dans quelques celluloses, comme celles du bois de bouleau et du bois de hêtre, l'auteur a trouvé une quantité de carbone supérieure de 0,2 à 0,3 0/0 à celle indiquée par la formule $C^6H^{10}O^5$. Analytiquement, la cellulose doit être séchée à 60° C dans un dessiccateur sur de l'anhydride phosphorique.

La méthode de Muller, consistant en traitement par de l'eau bromée et de l'ammoniaque, est préférable à la méthode de Schultze; mais pour avoir de la cellulose absolument pure, le traitement doit durer 8 jours et alors la cellulose est attaquée un peu par le brome, ce qui entraîne une correction de 3 0/0. La méthode colorimétrique pour la détermination de la cellulose, consiste à dissoudre 0 gr. 022 (correspondant à 0 gr. 020 de substance sèche) dans 30 cc. d'acide sulfurique concentré; on prépare un témoin avec un échantillon, dont la teneur a été déterminée par une autre méthode; puis on ajoute à la solution d'essai de l'alcool jusqu'à obtention de la même coloration que le témoin. L'erreur n'excédant pas 0,1 0/0.

Recherche de l'oxygène dans les graisses oxydées et particulièrement dans les saindoux, par L. LEGLER (*Pharm. Zentralb.*, 1904, 839).

Chauffer dans un tube à essais environ 10 cc. d'eau, ajouter un volume égal de corps gras fondu, quelques gouttes d'acétate neutre de plomb, ainsi qu'un peu d'ammoniaque, puis agiter énergiquement. En cas de présence d'oxygène, par suite de formation d'hydrate de peroxyde, il se forme une coloration variant du jaune clair à l'orangé foncé; par contre, reste blanche en absence d'oxygène. Sur 27 saindoux, 5 ont fourni une coloration jaune-orangé foncée, 4 jaune ou brun, 11 jaunâtre, tandis que 7 n'ont donné lieu à aucun changement.

Revêtement des cornues à gaz en carborundum (*Journ. Gasbel.*, 1904, 964).

Un revêtement de carborundum protège les cornues à gaz et les chambres de distillation des fours à coke contre les coups de feu et les rendent complètement imperméables. On réduit le carborundum, avec de l'argile réfractaire ou du silicate de soude et de l'eau, à l'état d'une pâte épaisse, et on enduit les parties à protéger d'une couche de 1/2 mm. d'épaisseur. Cet enduit convient aussi au rapiéçage des cornues pendant l'opération.

Le zinc Kaluin (*Electr.*, 1904, 287).

Sous ce nom a paru sur le marché un alliage d'aluminium, additionné d'une petite quantité de magnésium et de zinc. Sa densité oscille entre 2,65 et 2,75; il est plus dur et moins cher que l'aluminium et est susceptible d'être plus facilement travaillé, mais présente une moindre résistance aux agents chimiques et est plus mauvais conducteur d'électricité.

Système américain du tannage des veaux pour vernir (*H. A. C.*, 1904, 40, 627).

Quelques-uns des meilleurs tanneurs de veau verni emploient des chaux blanches claires et ne se servent ni de sulfure de sodium ni d'arsenic.

Les peaux doivent être d'un choix supérieur, sans coutures ni égratignures, les peaux petites gonflées et de bonne substance produisent le meilleur cuir.

Les veaux pour cuir verni exigent un chaulage à fond, afin que le tannage soit plus uniforme et qu'il en résulte un cuir mou et souple. Il faut cependant avoir soin d'éviter un *sur-chaulage*.

Pour le veau verni tanné au tannage végétal, les peaux sont picklées dans l'acide sulfurique et le sel avant d'être tannées et elles subissent le tannage dans leur état de picklage.

Pour les sortes nouvelles de veau *émaillé* tanné au chrome, il n'est pas nécessaire d'employer un picklage, les peaux subissent immédiatement le tannage après la purge et le lavage. On emploie largement le chêne dans le tan-

nage du cuir verni; on le combine généralement avec d'autres matières tannantes. Certains tanneurs recouchent leurs peaux pendant deux semaines, il en résulte un cuir bien rempli et bien tanné.

En règle générale, les tanneurs étrangers donnent à leurs peaux un tannage plus lent que les tanneurs américains, ce qui est une des causes de l'excellente qualité de leur cuir verni.

Le lavage des plumes et l'apprêt précédant la teinture (*M. T.*, 1904, 49, 295).

On assortit d'abord les plumes d'après leurs qualités et couleurs: blanches, colorées, galonnées et à médaillons.

Avant de les laver, il faut s'assurer si elles sont véritables, c'est-à-dire qu'elles se composent d'une seule pièce, ou artificielles, c'est-à-dire composées de plusieurs pièces.

On lave les plumes blanches dans un bain suffisamment gras de savon de Marseille à la température de 25-30°. On les polit sur une planche et l'on frappe avec précaution au moyen d'une brosse, en prenant soin de ne toucher que la fibre, car si l'on touche le tuyau, il peut se former des crevasses qui entraîneraient la détérioration de la plume pendant le séchage.

Après le travail préliminaire, on rince les plumes à fond et on les blanchit dans un bain de permanganate de potasse, où elles restent pendant un quart d'heure.

Il importe beaucoup que le teinturier sache comment les fils ont été décreusés avant la mercerisation.

Le décreusage doit être uniforme, autrement toutes les parties ne seraient pas mercerisées d'une manière égale et la teinture unie deviendrait une impossibilité. D'autre part, le décreusage ne doit pas être aussi fort que pour le blanchiment. Bien entendu, pour les fils blancs, le brun du coton égyptien doit être détruit.

Le décreusage avec de l'alcali caustique opère certainement une mercerisation partielle préliminaire, et les fils se rétrécissent dans une certaine mesure.

La difficulté principale pour le teinturier, c'est d'éviter la diminution du lustre. Les patrons de couleurs éclatantes ne peuvent être reproduites qu'avec des colorants basiques, dans quel cas le teinturier n'est que trop enclin à avoir recours au tanin et au procédé de tartre émétique. Mais la formation de laque de tanin endommage le lustre et les mordants d'alumine sont pires. En général, il faut éviter les laques tout rapide que soit leur action. Si l'on doit faire usage de tanin, il faut réduire l'ancien pourcentage de 3 : 6 à 3/4 : 1.

Cette quantité est tout à fait satisfaisante pour nuances claires. Un autre point important, c'est de ne pas employer trop de savon et d'exprimer à fond les fils avant le décreusage ou de les soumettre à l'action centrifuge pendant 10 à 20 minutes dans un bain légèrement acide, suivant le genre et la couleur de la plume. Autrement le savon décomposé couvrira la fibre d'acide gras.

Ensuite elles sont rincées, raffermies et saupoudrées de

la manière ci-dessus indiquée. Pour couleurs claires et foncées, il vaut mieux se passer de poudre, car si cette dernière n'est pas tout à fait propre, elle peut salir les plumes.

Détermination de l'alcool méthylique plus spécialement dans les produits de distillation du bois, par STRITAR et ZEIDLER (*Ztschr. Anal. Chem.*, 1904, 387).

L'alcool méthylique peut être déterminé avec facilité et exactitude dans ses solutions aqueuses d'après le procédé à l'iodure, c'est-à-dire par transformation en iodure de méthyle et pesée comme iodure d'argent, en admettant que la concentration des 5 0/0 de solutions introduits dans l'appareil oscille entre 0,5 et 1 0/0. L'auteur s'est servi pour ces essais d'acide iodhydrique fumant, dont le poids était supérieur à 1,9. Divers essais ont démontré que des solutions d'alcool méthylique à 0,5 à 2 0/0 pouvaient distiller sans perte notable. Pour déterminer l'alcool méthylique dans l'esprit de bois brut, on étend 5 cc. à 500 cc. avec de l'eau et en prélève 5 cc. S'il s'agit d'essayer les eaux de distillation du bois, on étend suivant que la teneur en alcool méthylique est inférieure ou supérieure à 10 0/0, 10 cc. ou 5 cc. de ces eaux de 40 cc. d'eau, agite un quart d'heure avec 0 gr. 5 de noir animal, filtre et lave avec de l'eau, jusqu'à dilution à 100 cc.

Si on doit essayer de l'acide pyroligneux, on neutralise 50 cc. avec du carbonate de sodium, complète 250 cc. et filtre, puis on distille le filtrat complètement limpide additionné d'un excès de lessive de soude, de manière à recueillir 50 cc., qu'on traite ensuite par du noir animal. Le noir animal a pour but d'enlever le gâfacol et autres éthers phénoliques contenus dans l'acide pyroligneux et eaux de distillation du bois. L'alcool allylique contenu n'est point enlevé par le traitement ci-dessus, ou ne l'est que partiellement, il faut le déterminer dans une fraction aliquote de la solution au moyen d'un titrage avec une solution de bromure et bromate et établir une correction, sans quoi les données de la méthode à l'iodure pour déterminer l'alcool méthylique seraient trop élevées. La présence de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone n'exerce pour ainsi dire pas d'influence sur les résultats de l'analyse. En comparant avec les méthodes industrielles, employées pour la détermination de l'alcool méthylique, la méthode à l'iodure est plus simple, plus rapide et fournit toujours des résultats satisfaisants.

Des essais effectués, en oxydant le reste de la formaldéhyde contenue au moyen d'iode en présence d'alcali, ont démontré que la faible teneur en formol, n'exerce pas d'influence sur la détermination de l'alcool méthylique, par transformation en iodure d'argent. Deux essais de formol, effectués comme ci-dessus, contenaient 16,5 et 15,14 0/0 d'alcool méthylique.

Détermination de l'eau et de l'acidité des graisses consistantes, par F. MARCUSSEN (*Mitth Kæn. Materialsüfingsamt*, 1904, 48).

La détermination de l'eau par perte de poids en chauffant la graisse avec de l'alcool ou par distillation de la graisse et mesure de l'eau distillée, donne des résultats inexacts. L'auteur préconise de distiller la graisse avec un dissolvant, insoluble dans l'eau, par exemple le toluol. On recueille le distillat dans une éprouvette graduée, en continuant la distillation jusqu'à ce que les gouttelettes distillées soient complètement limpides. La couche inférieure est constituée par l'eau contenue et la lecture de son volume, si on opère sur 100 gr. de corps gras, indique directement le pourcentage.

L'acidité a été déterminée jusqu'à présent, en délayant bien la graisse dans de l'alcool éthéré et titrant. L'auteur procède de la manière suivante: Il chauffe 10 gr. de graisse, avec un mélange de benzol et d'alcool à 96°, au réfrigérant ascendant, puis dilue la solution avec de l'alcool à 50 0/0 et titre avec une lessive de soude, en présence de phénolphtaléine. De même qu'avec l'ancienne méthode, l'action de la lessive de soude dépasse la neutralisation des acides libres. Mais, dès qu'une molécule du savon calcaire est décomposée, alors la chaux libérée se dissout dans l'alcool à 50 0/0, et provoque le virage.

Nouvelle méthode pour l'analyse du tannin et des extraits tannants et recherche des fraudes des extraits tannants, par T. GORDON PARKER et E.-E. MUNRO PAYNE (*Lederm. Coll.*, 1904, 275).

La réaction fondamentale de cette nouvelle méthode réside dans la formation d'un sel basique insoluble, de l'anhydride digallique, qui, ainsi qu'il a été observé, constitue le principe tannant de la plupart des matières tannantes avec de la chaux en grand excès: $C^{14}H^{10}O^9 + 4Ca(OH)^2 = C^{14}H^{10}O^9Ca^4(OH)^8$; d'après cette équation 1 gr. d'anhydride digallique exigerait 125 cc. de solution de chaux $\frac{N}{5}$. On prend 300 cc. de solution $\frac{N}{5}$ de chaux (préparée à l'aide d'une solution sucrée) et les ajoute à 400 cc. de solution limpide du tannin, préparée ainsi qu'il a été prescrit dans le procédé à la peau, c'est-à-dire de pareille concentration, puis abandonne au repos pendant sept heures en agitant fréquemment; filtre 100 cc. et titre avec la solution $\frac{N}{5}$ de chaux, en présence de phénolphtaléine. La quantité ainsi ajoutée, multipliée par 5 et retranchée de 300 cc., donne la quantité de solution calcaire, absorbée par les 200 cc. de solution tannante et est désignée par: « absorption totale ». Cette valeur peut être exprimée, soit en pourcent, soit en centimètres cubes de solution $\frac{N}{5}$ de chaux.

Avec les tannins impurs, c'est-à-dire avec tous les produits tannants industriels, qui contiennent des acides et des substances colorantes, il faut par un second essai en déterminer la nature, le poids et l'acidité. Pour cela on sépare le tannin par traitement de 200 cc. de la solution au « collin », qu'on prépare ainsi qu'il suit : on dissout, après gonflement préalable, 60 gr. de bonne gélatine commerciale, dans 500 cc. d'eau ; chauffe alors à 90°C. pendant vingt minutes, avec 120 cc. de solution de soude normale, filtre la solution à travers une toile et titre après refroidissement, 100 cc. avec une solution normale d'acide chlorhydrique et de la phénolphthaléine et ensuite neutralise 500 cc. de la même solution avec la quantité calculée d'acide acétique et après addition de 1 cc. de chloroforme complète un litre. On prélève 100 cc. de cette solution neutre de « collin » et

100 cc. de solution d'acide acétique $\frac{N}{5}$ ou bien avec des jus étendus, seulement 50 cc. de chaque et ajoute à 200 cc. de solution de tannin, filtre 200 cc. auxquels ajoute 200 cc. solution calcaire $\frac{N}{5}$, agite et laisse reposer une heure, puis filtre et titre le filtrat, d'où, en retranchant l'acide acétique ajouté, on obtient : « l'absorption acide ». La différence des absorptions totale et acide donne le tannin réel. La valeur de l'absorption totale évaluée en tannin, a correspondu d'une manière suffisante avec les résultats de la méthode à la peau, comme teneur en matière tannante et cela dans nombre de déterminations. Le précipité du « collin » (voir amorphe) peut être séché et pesé, puis par dosage de l'azote contenu, indiquer le poids de peau tannable par le tannin examiné.

D'après la coloration caractéristique qui se développe, lorsque la solution dépourvue de tannin est additionnée d'eau de chaux, on peut caractériser les divers tannins et éventuellement les sophistications. Le mangrove devient rouge foncé, le châtaignier, acajou, myrobolans, jaune brun, sumal-cerin, puis vert brillant, l'addition de pistache ou tamarix développe une coloration brun foncé, sans coloration verte.

Coloration artificielle de la moutarde, par A. BEYTHIEN (*Ztschr. Unters. Nahr. u. Genussm.*, 1904, 283).

Sur 42 échantillons de moutarde, il a été constaté que 15 ont été colorés avec des couleurs d'aniline et 3 avec du curcuma ; par contre, il n'a été possible dans aucun cas de déceler de la farine. Comme il résulte de l'avis de la chambre de commerce de Dresde, que la coloration de la moutarde ne se fait que pour les sortes inférieures, par exemple pour les farines gris-sales de la graine de moutarde russe, afin de lui donner un meilleur aspect, il y a lieu de la considérer comme une fraude tombant sous le coup de la loi.

Déchets de caoutchouc et leur traitement. par E. SCHULZE (*Gummi-Ztg.*, 1904, 191)

Le traitement des déchets de caoutchouc a pris une importance considérable, dans toutes les branches de cette industrie. L'auteur décrit les divers procédés de traitement proposés. Bien qu'il soit d'usage, depuis quarante ans, de réduire ces produits à l'état de farine fine, il est toutefois à conseiller d'en faire d'abord une farine grossière, puis de l'imprégner par de l'eau, en opérant sous pression à 120°, ce qui permet alors la facile mouture du produit. La dessiccation se fait dans des séchoirs à vide. Les cylindres cannelés sont préférés aux cylindres lisses, parce qu'ils réduisent la masse avec moins de force nécessaire et plus rapidement. En présence de tissus, la mouture est rendue plus difficile. Avec le caoutchouc non vulcanisé, il se produit plutôt un feutrage qu'une mouture proprement dite. Pour séparer les fibres textiles des déchets non vulcanisés, il ne suffit pas en général d'insuffler de l'air, de la vapeur ou d'écumer ; c'est pourquoi on a recours aux procédés chimiques. On sépare la laine (des balles de tennis) par une lessive de soude chaude ; le lin et le coton mélangés à la laine, au moyen d'acide sulfurique ou chlorhydrique chauds. On lave ensuite et neutralise, puis mout finement et tamise. Ainsi préparés, les déchets servent à la régénération. L'auteur ne fait que mentionner le fait que les déchets de chaussures en caoutchouc conviennent particulièrement à la régénération. Ces derniers contiennent toujours du caoutchouc imparfaitement vulcanisé, à côté d'un grand excès de litharge, qui absorbe le soufre qui était en excès lors du caoutchoutage des tissus intérieurs. Le caoutchouc imparfaitement vulcanisé, s'agglomère sous forte pression, sans traitement préalable, mais il acquiert une adhésion supérieure et une plus parfaite plasticité par un chauffage prolongé, bien qu'une réelle vulcanisation, c'est-à-dire séparation du soufre chimiquement combiné, n'ait pas lieu. Il est avantageux d'adjoindre un lessivage à l'eau chaude, qui contribue à séparer les corps étrangers et les parties minérales.

Note sur l'analyse du dégras, par G. BALDRACCO (*Ledermarkt Colleg.*, 1904, 333).

L'auteur préfère, pour la détermination de l'insaponifiable dans le dégras, la méthode d'épuisement du savon à sec à celle basée sur l'agitation de la solution du savon avec l'éther de pétrole et il prescrit le mode opératoire suivant : dissoudre 15 à 20 gr. de dégras avec 5 gr. de potasse caustique dans un peu d'eau et après addition de 50 0/0 d'alcool, chauffer au réfrigérant ascendant 2 heures à 2 h. 1/2, jusqu'à saponification complète ; après avoir chassé l'alcool, ajouter 8 gr. de bicarbonate de sodium et 50 à 60 gr. de sable, sécher à 110°, pulvériser et épuiser avec de l'éther de pétrole.

N. CH.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾**Préparation de colorants verts au soufre**

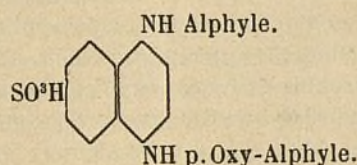
Par Société SANDOZ [343, 377]

Dans le brevet français n° 304.369 les demandeurs ont décrit un procédé de fabrication de colorants bleus au soufre basé sur l'emploi d'acides sulfoniques dérivant de la p. oxyphényle $\alpha_1\alpha_2$ nitronaphtylamine. Ils ont en même temps relevé le fait qu'il se forme aussi à partir des mêmes ingrédients et suivant la température à laquelle s'opère la réaction des colorants noir bleu jusqu'à noir foncé. La formation de ces produits accessoires qui constituent un sérieux inconvénient, ne peut, même avec les plus grands soins, s'éviter complètement. Des phénomènes du même genre ont été observés en employant les indophénols préparés à partir du p-amiphénol et les acides α naphtylaminesulfoniques.

Dans le but d'empêcher des réactions secondaires, les demandeurs ont essayé de protéger le groupe amidé du noyau naphthalénique en y introduisant des groupes alphylés. Mais contrairement à ce qu'on attendait, les acides sulfoniques dérivés de ces alphylyle 1 p. oxyalphylyle 4 naphtylènediamines conduisirent non à des colorants bleus, mais à des colorants verts; l'addition de cuivre ou des sels de cuivre à la masse liquide, contenant les polysulfures, permet d'arriver même à des nuances vert jaune d'une pureté qu'on n'avait pas atteinte jusqu'à présent avec des colorants au soufre, et qui se distinguent en outre par une parfaite solidité à la lumière et au lavage.

Les matières premières qui ont fourni les meilleurs résultats sont les leucodérivés des indophénols sulfonés provenant de l'oxydation commune du p-amidophénol et du chloro-p-amidophénol avec les acides phényle ou tolyle 1 naphtylamine 6,7 ou 8 monosulfoniques; il correspondent à la formule générales.

(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.



L'emploi de dérivés alphylés contenant du chlore ou des groupes méthyles ne présente en général aucun avantage ou influe même désavantageusement sur la nuance du produit final.

Exemple 1. — On introduit 40 kilogrammes d'acide phényle 1 p. oxyphényle 4 naphtylènediamine 8 sulfonique dans une solution bouillante de 40 kilogrammes de soufre et 100 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé dans 100 litres d'eau; on évapore jusqu'à ce que le point d'ébullition de la solution soit à 120° et on maintient le tout à l'ébullition pendant 20 heures en agitant et avec un réfrigérant ascendant. Le produit de l'opération qui contient la plus grande partie du colorant sous forme d'une résine à éclat métallique foncé est dissous dans de l'eau bouillante et le colorant précipité au sel. Après dessiccation il se présente sous forme d'une poudre à éclat métallique qui se dissout dans l'eau en vert bleuâtre et teint, en bain de sulfure de sodium, le coton non mordancé en nuances vert bleuâtre très vives.

Exemple 2. — On dissout 100 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et 40 kilogrammes de soufre dans 100 litres d'eau bouillante et on ajoute à cette solution, en agitant soigneusement, 40 kilogrammes d'acide phényl 1 p. oxyphényle 4 naphtylènediamine 6 (ou 7) sulfonique (correspondant à l'acide α naphtylamine sulfonique phénylé de Cleve). Après dissolution complète, on introduit dans cette solution 5 kilogrammes de cuivre en poudre ou une solution concentrée de 7 kilogrammes de sulfate de cuivre, on concentre jusqu'à ce que le point d'ébullition soit monté à 115°, on adopte un réfrigérant ascendant et on maintient à l'ébullition en agitant continuellement pendant vingt heures. Le produit de l'opération est dissous dans de l'eau bouillante, filtré

et le colorant précipité au sel. Le colorant se dissout dans l'eau avec une couleur verte tirant sur le jaune qui, après ébullition avec du chlorure de sodium, passe à un jaune brunâtre; le coton non mordancé est teint dans cette dernière solution en nuances vert jaunâtre.

Tous les colorants de cette série présentent les propriétés communes suivantes : Ils se dissolvent dans l'eau avec des colorations allant du bleu vert jusqu'au vert jaunâtre; les acides les précipitent en flocons bleu-verdâtre ou vert, tandis qu'un excès de soude caustique les précipite en bleu. L'acide sulfurique concentré les dissout en bleu d'acier, une addition d'eau précipite le colorant en flocons bleus.

Il va sans dire que les proportions ainsi que les températures indiquées dans les exemples précédents peuvent être variées dans les limites assez étendues sans produire des variations notables dans le résultat final, et que les acides alphyli 1 p oxyalphyli 4 naphtylène diaminemonosulfoniques peuvent être substitués par les acides indophénols correspondants. D'autre part la condensation avec le polysulfure peut s'opérer en solution alcoolique ou en présence de glycérine.

Préparation de solutions stables de sels manganiques

Par M. OSCAR GROS [343.547]

La présente invention est relative à un procédé de préparation de solutions de sels manganiques inconnues jusqu'à présent et présentant l'avantage d'une grande stabilité, contrairement à ce qui est le cas pour les solutions de cette nature connues jusqu'à ce jour.

Ces solutions de sels manganiques peuvent être utilisées avec avantage, par exemple pour la préparation des images argentiques photographiques, dont la conversion en images manganiques est nécessaire pour certains buts de la photographie ou de la reproduction. Les solutions de sels manganiques, obtenues d'après le procédé décrit ci-dessus, rendent de meilleurs services qu'une solution de phosphate manganique qui était, jusqu'à présent, la seule solution connue d'un sel manganique montrant quelque stabilité. Les nouvelles solutions peuvent aussi être employées comme agents oxydants.

Si l'on décompose des solutions de sels manganiques avec une solution de permanganate de potassium, on obtient un précipité brun. Ce précipité est soluble dans les acides organiques polyvalents, c'est-à-dire contenant un ou plusieurs groupes hydroxyli-

ques à côté d'un ou de plusieurs groupes carboxyliques, tels que, par exemple, l'acide tartrique. On obtient ainsi une solution dont la coloration varie du rouge-brun au verdâtre; cette solution se décompose rapidement, mais on peut la rendre stable en ajoutant un alcali jusqu'à la réaction alcaline. Il se forme aussi des solutions stables si l'on traite le précipité brun mentionné plus haut avec les sels des acides organiques en question. On obtient, en ce cas, des solutions foncées à réaction alcaline, qui montrent une stabilité durable.

Pour assurer la stabilité des solutions, les proportions de mélange doivent être déterminées, dans tous les cas, de façon que la solution préparée renferme en excès un sel alcalin de l'acide correspondant.

D'une manière générale, on obtient donc ces solutions de sels manganiques, en faisant agir sur des acides organiques polyvalents ou sur leurs sels des composés oxygénés supérieurs du manganèse ou des composés du manganèse qui, au cours de la réaction ultérieure, peuvent donner lieu à la formation de composés manganiques. S'il ne se forme pas d'alcali, il est indispensable d'en ajouter, car c'est une condition essentielle pour la stabilité des solutions que celles-ci soient alcalines.

Voici quelques exemples de préparation de solutions de cette nature.

Exemple 1. — On fait dissoudre de l'hydroxyde manganique dans de l'acide tartrique en excès et on ajoute à cette solution de l'hydroxyde de sodium jusqu'à la réaction alcaline.

Exemple 2. — On mélange une solution de tartrate de sodium avec une solution de permanganate de potassium dans des proportions telles que le tartrate de sodium se trouve en excès dans la solution obtenue.

Exemple 3. — On mélange une solution d'acide tartrique avec une solution de permanganate de potassium dans des proportions déterminées pour que l'acide tartrique soit présent en excès et on ajoute ensuite de l'hydroxyde de sodium jusqu'à la réaction alcaline.

Exemple 4. — A une solution saturée de tartrate de sodium, on ajoute la quantité maximum, que cette solution est capable de dissoudre, d'un précipité lavé obtenu au moyen du permanganate de potassium et le sulfate manganique. Le liquide obtenu peut être utilisé directement pour l'application indiquée plus haut.

Exemple 5. — On peut obtenir une solution analogue en mélangeant 5 cm³ d'une solution de sulfate

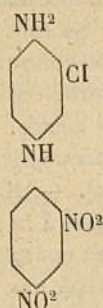
manganeux à 25 0/0 avec 40 cm³ d'une solution saturée de tartrate de sodium, 20 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 3 0/0 et 30 cm³ d'une solution de permanganate de potassium à 2 0/0.

Exemple 6. — On traite 150 grammes de tartrate de sodium et 25 grammes de sulfate manganeux cristallisé avec 100 cm³ de lessive de soude normale et, après que la majeure partie du mélange est entrée en solution, on ajoute 100 cm³ d'une solution de permanganate de potassium à 4 0/0.

Production d'un colorant noir pour coton

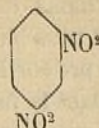
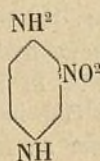
Par M. KOEHLER [343.282]

En condensant du chlor-p-phénylènediamine (voir Kherrmann *Annalen der Chemie*, t. 303, p. 11) avec du dinitrochlorbenzène Cl. NO².NO² = 1.2.4) on obtient un dinitrochloramidodiphénylamine, qui a très probablement la constitution suivante :



Le demandeur a trouvé qu'en chauffant ce corps avec du soufre et des sulfures alcalins, on obtient des colorants noirs précieux pour coton, ce qu'on ne pouvait guère prévoir. En suivant les indications du brevet n° 310.713, en date du 10 mai 1901, au nom de la société : Chemische Fabriken vorm. Weilerter-Meer, on obtient des colorants noirs de l'o-p-dinitro-p'-amidodiphénylamine, mais dans le même brevet il est mentionné qu'un colorant olive provient de la fusion de l'o-p-dinitro-p'-amidodiphénylamine d'après le brevet allemand n° 105.632.

D'autre part, dans le brevet français n° 288.545 du 5 mai 1899, au nom de la Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, il est expliqué que le trinitroamidodiphénylamine de la formule :



fondue avec des polysulfides alcalins donne un colorant rouge brun. Puisque la constitution de ce corps ressemble à la matière de laquelle on est parti dans le procédé en question, on aurait dû supposer obtenir un colorant brun.

Production du dinitrochloramidodiphénylamine : 245 parties du chlor-p-phénylènediamine sont dissoutes dans 1.500 parties d'eau et après l'addition d'une solution chaude de 405 parties du dinitrochlorbenzène (Cl. NO².NO² = 1.2.4) dans 2.500 parties d'alcool, le tout est chauffé jusqu'à l'ébullition dans un vase muni d'un réfrigérant à reflux. Ensuite on y fait couler une solution de 280 parties d'acétate de soude dans 500 parties d'eau, et on chauffe pendant 6 heures. On sépare alors l'alcool par distillation et on filtre le produit de la réaction.

Le dinitrochloramidodiphénylamine ainsi obtenu est une poudre brun rouge, peu soluble dans l'acétone et le benzène.

La préparation du colorant se fait de la manière suivante : 540 parties de sulfure de sodium cristallisé, 150 parties de soufre et 100 parties d'eau sont fondues à 100° C. (constatés sur un thermomètre au bain d'huile). On y ajoute 60 parties de glycérine et successivement 180 parties de dinitrochloramidodiphénylamine ; on chauffe graduellement jusqu'à 130° C. Pour maintenir le mélange fondu à l'état liquide, on y ajoute de nouveau 100 parties d'eau et on continue à le chauffer jusqu'à 175° C., dès que la température intérieure de la masse fondue a atteint 150° C. Cette température ne doit être de 150-155° que pendant deux heures. La masse fondue est alors presque tout à fait sèche et après refroidissement elle peut être pulvérisée et servir telle quelle pour la teinture.

Le colorant est difficilement soluble dans l'eau avec une teinte vert bouteille, et on l'en précipite en flocons jaune brun par l'acide chlorhydrique. Une addition de sulfure de sodium donne à la solution aqueuse une teinte plus bleue et plus intense. Une goutte de ce liquide versée à l'air libre sur du papier prend une teinte bleu noir très foncé. Dans l'acide sulfurique concentré le colorant se dissout avec une teinte bleu vert et dans un bain contenant du sulfure de sodium il donne des nuances noires d'une grande solidité. Par traitement ultérieur des fibres teintées

avec des agents oxydants on arrive à une nuance encore plus foncée et plus bleue.

On peut varier les proportions du soufre et du sulfure de sodium pendant la fusion.

Traitement des liquides glycéreux

PAR MM. ÉMILE-AUGUSTIN BARBET et LOUIS RIVIÈRE [338.962]

La présente demande de brevet d'invention a pour but le traitement des liquides glycéreux industriels de toute provenance, tels quels ou à tout degré de concentration, à l'effet d'en extraire la glycérine et tous autres produits marchands. La glycérine contenue dans ces liquides peut provenir soit du dédoublement des corps gras neutres (petites eaux de stéarinerie, lessives de savonnerie), ou bien du fait même de la fermentation alcoolique, au cours de laquelle elle se produit, conformément à l'équation de Pasteur. On la trouve, dans ce cas, à faible dose dans les sous-produits de distillerie, mélangés à plusieurs fois son poids d'impuretés solubles, tant minérales qu'organiques (vinasses de mélasse, de betterave, de vin).

Glycérine des corps gras. — Le traitement des liquides glycéreux provenant du dédoublement des corps gras neutres est très simple ; mais il n'en est pas de même de celui des vinasses. Et d'abord, lorsque les liquides glycéreux proviennent du dédoublement des corps gras neutres à l'autoclave, la seule concentration suffit pour en extraire la glycérine brute, que l'on distille ensuite, si l'on veut obtenir la glycérine à dynamite. Mais lorsqu'il s'agit de lessives glycéreuses, à traiter pour en extraire la glycérine brute, ou des glycérides brutes de lessives, à purifier pour leur donner une valeur marchande à peu près égale à celle des glycérides obtenues dans l'autoclave, il y a lieu d'appliquer le traitement que nous allons décrire, pour précipiter la plus grande partie des sels minéraux et même des matières organiques en dissolution, puis régénérer les réactifs et rendre utilisables les sels sodiques extraits des lessives.

Traitement des glycérides de lessives. — Il consiste essentiellement dans la précipitation des sels de soude, de potasse et autres en dissolution avec la glycérine, par l'acide hydrofluosilicique, un fluosel soluble approprié, ou tout autre réactif pouvant donner des composés insolubles de potasse et de soude. Le fluosilicate de potassium est presque insoluble dans les liquides traités ; celui de sodium l'est très peu, et ces deux fluosels sont insolubles dans

l'alcool. En outre, ces précipités sont gélatineux et peuvent englober les matières en suspension. On commence par ajouter assez d'acide hydrofluosilicique pour faire la précipitation totale dans les liquides glycéreux. Le précipité est abondant, et souvent il y a décoloration partielle du liquide. On peut chauffer légèrement pour faciliter la séparation du précipité, puis filtrer et concentrer le liquide pour obtenir la glycérine brute. On lave le précipité, et on évapore les eaux de lavage pour en extraire la glycérine qu'elles contiennent. On peut aussi ajouter de l'alcool avant filtration, pour augmenter l'insolubilité du fluosilicate sodique, puis distiller l'alcool et concentrer le distillat.

La glycérine ainsi obtenue contient moins de cendres. Enfin, au lieu d'une simple addition d'alcool dans le liquide glycéreux, on purifie, s'il y a lieu, celui-ci par osmose dans l'alcool ou dans tout autre liquide approprié pour parfaire l'épuration. On distille l'alcool et on concentre le liquide glycéreux.

Le précipité de fluosilicate est, après lavage et dessiccation, à l'air ou tout autrement, décomposé par l'acide sulfurique concentré, dans des appareils distillatoires en plomb. On régénère ainsi à l'état gazeux les composés fluatés.

Traitement des liquides glycéreux provenant de la fermentation alcoolique. — Mais si l'application du procédé décrit ci-dessus à la purification des glycérides de lessives est une opération facile, le traitement des vinasses de mélasse, par exemple, à l'effet d'en extraire à l'état de glycérine brute (contenant 80 0/0 de glycérol), le plus possible de la glycérine qu'elles contiennent, est une opération délicate. Le traitement consiste encore essentiellement dans la précipitation des sels solubles de potasse (qui sont en majorité) et de soude, et le plus possible des matières organiques solubles ou insolubles par l'acide hydrofluosilicique, autant que possible concentré pour éviter la dilution. Mais il faut commencer par concentrer les vinasses (qui marquent parfois 5° Baumé) jusqu'à 10 ou 12° et même au delà s'il y a lieu, en présence de la chaux ou du carbonate de chaux en quantité suffisante pour les saturer. Après filtration, on procède à la précipitation par l'acide hydrofluosilicique, les fluosels solubles, ou tous autres composés appropriés, tels qu'ils précipitent les sels potassiques et sodiques. On sature par le carbonate de soude ou de chaux l'excès d'acide hydrofluosilicique, on filtre et on lave le précipité. Le liquide clair donne par évaporation la glycérine brute. Comme précédemment, on peut ajouter au liquide filtré de l'alcool,

qui sera récupéré par distillation. S'il y a lieu on purifie la glycérine brute ou le liquide glycéreux filtré par osmose dans l'alcool éthylique ou ses homologues ou leurs dérivés, selon les procédés et appareils brevetés de F. Barbet (brevets français n^{os} 323.373 et 330.939).

Lorsque les eaux de lavage contiennent assez de glycérine, on les évapore, après filtration s'il y a lieu.

Le précipité de fluates, lavé et desséché, sert à régénérer, à l'état gazeux, les produits fluatés à utiliser dans l'opération suivante. A cet effet, on le traite à chaud comme précédemment par l'acide sulfurique concentré, et les gaz sont recueillis dans la vinasse telle quelle, ou concentrée au degré convenable. En procédant ainsi, les composés potassiques, sodiques et ammoniacaux sont transformés en sulfates, difficiles à séparer les uns des autres, mais dont le mélange est utilisable comme engrais. Un traitement approprié permet toutefois de séparer d'abord les ammoniacaux à l'état gazeux, puis les sels de potasse et de soude à l'état de carbonates alcalins, séparables du résidu par filtration avant de traiter celui-ci par l'acide sulfurique pour régénérer les produits fluatés.

Procédé chimique de fabrication des hydrates de baryte et de strontiane à l'aide de leurs sulfures,

PAR CLAUDIUS LIMB [338.958]

Lorsqu'on veut obtenir les hydrates de baryte et de strontiane au moyen de leurs sulfures correspondants, on traite généralement les solutions bouillantes de ces derniers par des oxydes métalliques, cuivre, zinc, manganèse, etc., ajoutés en excès en quantité suffisante pour obtenir la décomposition complète des sulfures alcalino-terreux. L'oxyde de cuivre est d'un prix très élevé qui seul en prohiberait l'emploi.

De plus, malgré le cuivre métallique que l'on ajoute, il donne un fort mauvais rendement : car, outre la double décomposition simple que l'on recherche, il produit une oxydation du sulfure alcalino-terreux, qui en transforme une très notable partie en sels divers de la série tionique, qui finalement, par l'action de l'oxyde, se transforment en sulfates de baryte ou de strontiane. D'autres oxydes métalliques, d'un prix moins élevé, comme l'oxyde de zinc, exigent d'être employés en grand excès, excès d'ailleurs variable suivant l'espèce d'oxyde

utilisée, et nécessitent une durée d'ébullition parfois considérable. Cette grande quantité qu'il est nécessaire de faire réagir, faire perdre l'avantage de son prix moins élevé ; de plus, il est difficile et coûteux de le régénérer après qu'il a été transformé en oxysulfures.

Le nouveau procédé décrit dans cette notice évite tous ces inconvénients. Il consiste à réduire les solutions de sulfures, de préférence à l'ébullition, non pas par les oxydes mêmes, mais par leurs hydrates. La réaction est presque instantanée, et de plus elle ne nécessite que le minimum du métal lourd correspondant, l'action se passant sensiblement molécule pour molécule.

En principe, tout hydrate d'oxyde de métal lourd convient. Toutefois, dans la pratique industrielle, on rejettera ceux dont le prix est trop élevé, comme celui de cuivre, par exemple. D'autres, comme ceux de fer et de manganèse, ont l'inconvénient de s'oxyder rapidement et de donner un peroxyde qui convient mal à cette préparation. En résumé, d'une manière générale, sauf les circonstances particulières de l'exploitation, je donne la préférence à l'hydrate d'oxyde de zinc qui ne s'oxyde pas, et dont le prix est très abordable.

Le mode de préparation de ces hydrates, d'une façon pratique économique, consiste à traiter la solution de chlorure par un lait de chaux, qui produit l'hydrate, et du chlorure de calcium soluble qui reste en solution dans la liqueur. Il suffit alors de décanter et de laver le précipité d'hydrate métallique, qu'on introduit ensuite tout humide dans la solution de sulfure alcalino-terreux. On filtre bouillant : par refroidissement, l'hydrate alcalino-terreux cristallise ; quant au sulfure métallique, il reste sur le filtre. Il suffit de recueillir et d'essorer les cristaux de baryte ou de strontiane.

Pour régénérer l'hydrate métallique économiquement et facilement, il suffit de dissoudre le sulfure resté sur le filtre, dans l'acide chlorhydrique, qui le transforme en chlorure avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Ce dernier peut être converti en produits divers, sulfures, acides sulfureux, soufre ou tout autre dérivé. La solution de chlorure est alors traitée à nouveau par un lait de chaux, et ainsi de suite.

Pour la préparation ou la régénération des hydrates métalliques, j'ai indiqué le chlorure comme plus économique ; mais un sel quelconque convient, pourvu que son acide forme avec la chaux un sel soluble, ou tout au moins un sel ne réagissant pas

ensuite avec la lessive caustique. Dans le cas du cuivre, en particulier, on ne pourrait employer l'acide chlorhydrique seul, dans lequel le sulfure est insoluble.

Les pertes inévitables à toute manipulation sont aisément compensées par l'introduction d'un peu d'oxyde, de sulfure ou chlorure du métal choisi. On peut même dissoudre directement dans l'acide chlorhydrique soit un peu de minerai, soit un peu de rognures ou riblons de métal.

Ce procédé peut s'appliquer à la transformation intégrale des solutions de sulfures alcalino-terreux, comme à la purification des solutions de baryte ou de strontiane souillées d'une certaine quantité de sulfure. Le procédé serait même applicable à la fabrication des hydrates alcalins, s'il y avait quelque intérêt commercial à l'employer.

Préparation de l'eau oxygénée

Par Société STEINFELNER et C^e [343.589]

Le procédé actuellement le plus usité pour produire l'eau oxygénée est le suivant :

Le peroxyde de baryum empâté avec de l'eau tiède est introduit peu à peu dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique fortement dilué, on agite continuellement et on ajoute de l'acide sulfurique selon les besoins.

En remplaçant l'acide chlorhydrique par des chlorures alcalins, le chlorure de potassium ou de sodium par exemple, la décomposition du peroxyde de baryum se fait de la même façon, mais l'eau oxygénée préparée dans ces conditions possède un pouvoir décolorant beaucoup plus considérable, ce qui paraît s'expliquer par la présence d'une quantité relativement considérable de chlorures alcalins.

Les quantités mises en œuvre peuvent par exemple être les suivantes :

Peroxyde de baryum 84-89 p. 0/0.	186 gr. 0
Chlorure de sodium	14 gr. 5
Acide phosphorique (poids spécifique. 1,70.	4 gr. 5
Acide sulfurique 60° Beaumé.	143 gr. 0

Ces quantités suffisent pour produire un kilogramme d'eau oxygénée.

Production de colorants monoazoïques susceptibles d'être chromés sur fibre

BADISCHE ANILIN ET SODA-FABRIK [338.960]

Nous avons réussi, en attaquant la 2 : 4-bichloro-

1-acétonaphtylamine par l'acide sulfurique fumant, à produire un dérivé monosulfonique de la 2 : 4-bichloro-1-naphtylamine qui n'est pas décrit. Diazoté et copulé avec le β -naphtol en présence de soude, ce dernier fournit un azoïque rouge. Par contre, lorsqu'on traite son diazo par les acétates, carbonates alcalins et alcalino-terreux ou d'autres agents pouvant fixer les acides minéraux et qu'on copule ensuite avec le β -naphtol, il fournit un colorant soluble en bleu éclatant dans l'eau, qui teint la laine en violet brun. Un passage en chromate, avec addition de sels de chrome ou non, fait virer au noir bleu foncé à reflets bleus fort beaux. Après ce traitement, les teintures résistent d'une façon remarquable au lavage, au foulon, à l'eau chaude et à la lumière.

Nous avons obtenu des colorants semblables en combinant le diazo après le traitement en question, avec d'autres composés naphthaléniques non sulfonés comme l' α -naphtol et les dioxynaphtalines 2 : 7 et 1 : 5.

La faculté de pouvoir se chromer sur la fibre et la manière de ces colorants de se comporter à l'égard des acides et des alcalis, nous portent à croire que le traitement du diazo par les acétates, etc., a pour effet de remplacer par un hydroxyle l'atome de chlore situé en ortho par rapport au groupement diazoïque. Ces colorants, que nous considérons à juste titre comme les premiers représentants d'une nouvelle série, sont vraisemblablement des dérivés 2-oxy-1-azo naphthaléniques.

EXEMPLE 1

Production de l'acide 2 : 4-bichloro-1-naphtylaminesulfonique

Incorporer en agitant :

254 kilogr. de 2 : 4-bichloro-1-acétonaphtylamine, dans 1.425 kilogr. d'acide sulfurique fumant à 23 0/0 d'anhydride libre, sans dépasser 45°.

Dès qu'une tâte se dissout sans résidu dans de la soude étendue, verser le tout dans 8.000 litres d'eau et enlever le groupe acétyle, en faisant bouillir pendant 2-3 heures et en remplaçant l'eau évaporée au fur et à mesure. L'acide 2 : 4-bichloro-1-naphtylamine sulfonique se dépose déjà à chaud sous forme d'une poudre incolore peu soluble dans l'eau. Son sel sodique forme des lamelles incolores, les sels de zinc et de magnésium des aiguillettes.

EXEMPLE 2

Production du colorant β -naphtolique

Dissoudre dans l'eau :

292 kilogr. de 2 : 4-bichloro-1-naphtylamine sulfonique, additionné de la quantité nécessaire de soude, et ajouter 70 kilogr. de nitrite de sodium, puis former le diazoïque en y versant près de 450 kilogr. d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$).

Pour remplacer l'atome de chlore par un oxhydre, il faut rendre la solution fortement alcaline et chauffer à 60° jusqu'à formation d'une solution limpide, jaune, qui, additionnée d'une solution alcaline de résorcine, se colore, non plus en orangé, mais en violet foncé.

Ajouter 150 kilogr. de β -naphtol, en solution concentrée de soude caustique et agiter 3-4 heures en maintenant la température à 60° . Précipiter le colorant par le sel marin. Il forme une poudre foncée, qui se dissout facilement dans l'eau en bleu éclatant. Les acides la font virer au rouge terne, la soude caustique au violet.

On peut remplacer la poudre par la magnésie, la craie, l'acétate de soude, etc. Pour remplacer le chlore par un oxhydre, on peut se passer de traiter le diazo par des agents fixant les acides minéraux et mettre l'acide amidé en suspension aqueuse, puis l'additionner de nitrite, en absence de tout acide minéral. Il en est de même lorsqu'on laisse reposer

la solution aqueuse du diazo; l'échange s'effectue peu à peu.

En remplaçant, dans le présent exemple, le β -naphtol par les quantités équivalentes d' α -naphtol ou de 2 : 7-dioxynaphtaline, on obtient de fort beaux colorants semblables au précédent.

EXEMPLE 3

Production d'un colorant au moyen de dioxynaphtaline 1 : 5

Diazoter :

292 kilogr. d'acide 2 : 4-bichloro-1-naphtylamine sulfonique, suivant l'exemple 2. Essorer le diazo, délayer dans le moins d'eau possible, puis additionner, vers 15 ou 20° de soude calcinée, jusqu'à dissolution complète. Ajouter 1.150 kilogr. de soude caustique à $40^{\circ}\text{B}^{\circ}$, puis additionner, vers 15 ou 20° de 170 kilogr. de dioxynaphtaline 1 : 5 dissoute dans 690 kilogr. de soude caustique à $40^{\circ}\text{B}^{\circ}$ et 400 litres d'eau.

Au bout de 1 heure $1/2$, la copulation est terminée. On précipite le colorant par l'acide acétique, au besoin on complète la précipitation par le sel marin.

Nous avons rapproché, dans le tableau suivant : quelques propriétés de ces colorants :

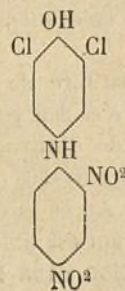
COLORANT formé par la copulation de l'acide 2 : 4 bichloro-1- diazonaphtalinesulfonique et	COULEUR de la solution aqueuse additionnée d'un peu de soude	COULEUR de la solution dans l'acide sulfurique concentré	TEINTE SUR LAINE	
			Directe	Après chromatage
β -naphtol	bleu	violet bleu	rouge violet	noir bleu
α -naphtol	bleu	bleu violet	rouge violet	noir bleu
dioxynaphtaline 2 : 7	bleu franc	violet bleu	brun rouge	noir violet
dioxynaphtaline 1 : 5	bleu vert	noir bleu violet	violet brunâtre	noir verdâtre

Procédé pour la production d'un colorant bleu foncé contenant du soufre

Par KOEHLER [344.274]

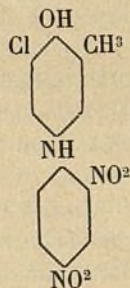
Par les indications trouvées jusqu'à ce jour dans la littérature, on est conduit à dire qu'il faut une température plus élevée pour convertir en colorants au soufre au moyen de la fonte alcalipolysulfide les dérivés de la diphenylamine formé par condensation de dinitrochlorbenzène ($\text{Cl} : \text{NO}^2 : \text{NO}^2 = 1 : 2 : 4$) avec les dérivés du p-amidophénol dans lequel les deux positions « ortho » par rapport au groupe « oxy » sont substituées.

Il est indiqué par exemple dans le brevet français n° 336.630 que la formation du colorant de la dinitrodichloroxydiphénylamine de la formule



a lieu seulement à environ 160° et n'est complète qu'à 170° C. Le brevet allemand n° 133.940 protège un colorant dérivé de l'acide dinitrophényloxytolylamine carbonique, qui se forme à 150° C comme cela résulte du brevet allemand n° 129.855.

Le demandeur a trouvé en opposition à ce qui précède que la dinitrophénylchloroxytolylamine de la formule



peut être convertie en colorant au soufre, déjà à une température bien plus basse, c'est-à-dire à 100° à peu près. La nuance n'est pas noire (contrairement aux colorants susmentionnés) mais bleue foncée.

On peut produire la dinitrophénylchloroxytolylamine par condensation de dinitrochlorbenzène ($\text{Cl} : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 4$) avec p-amido-o-chlor-o-krésol ($\text{OH} : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 4 : 6$). On obtient le p-amido-o-chlor-o-krésol par réduction du corps nitré correspondant avec du zinc et de l'acide acétique il fond à 139-140° C et il est assez difficilement soluble dans l'eau. Pour la condensation on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant 4 heures, 153,5 parties de p-amido-o-chlor-o-krésol avec 202,5 parties de dinitrochlorbenzène dans une solution alcoolique aqueuse en l'additionnant de 140 parties d'acétate de soude pour retenir l'acide hydrochlorique qui y prend naissance. La dinitrophénylchloroxytolylamine ainsi obtenue qui se sépare en masses rougeâtres, est filtrée et séchée. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et dans la lessive caustique de soude diluée en nuance brune et il est précipité de cette solution par l'acide hydrochlorique en flocons orange rouge.

La production du colorant est montrée par l'exemple suivant :

300 parties de sulfure de sodium (cristallisé), 120 parties de soufre et 200 parties d'eau sont fondues, et 75 parties de dinitrophénylchloroxytolylamine y sont ajoutées à 88-90° C. et chauffées au condenseur de retour. Après environ vingt heures la formation du colorant est finie et alors la fonte est séchée par évaporation à 105-110° C.

Le colorant ainsi obtenu se dissout dans l'eau en nuance vert bleue et est précipité de cette solution par l'acide hydrochlorique en flocons bruns. Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout en nuance bleue et il produit sur coton au bain contenant du sulfure de sodium des nuances bleu foncées de très bonnes qualités de solidité.

On peut chauffer la fonte jusqu'à 125° sans altérer essentiellement la nuance du colorant. En continuant l'élévation de la température on obtient un colorant plus noirâtre.

Le colorant est isolé de la solution aussi par soufflage de l'air ou par précipitation avec de l'acide.

Hydrates de carbone nitrés et leur procédé de fabrication,

Par ARTHUR HOUGH [343.907]

Cette invention est relative aux hydrates de carbone nitrés employés comme explosifs et a pour but l'obtention d'un composé à degré de nitration très élevé, possédant un grand pouvoir explosif et une grande stabilité.

Les composés nitrés ont été tirés jusqu'à ce jour de l'amidon de différentes manières en traitant cette substance par de l'acide nitrique auquel on ajoute généralement de l'acide sulfurique. On a trouvé toutefois que le nitrate le plus fort que l'on pouvait obtenir était l'hexa-nitrate et que même, on ne l'obtenait que d'une façon plutôt imparfaite, attendu qu'il apparaissait toujours comme étant mélangé à du tétra-nitrate et du tri-nitrate lesquels nitrates faibles étaient ensuite à éliminer. L'échec des procédés antérieurs est attribué principalement à la présence d'une trop grande quantité d'eau au commencement de l'opération, ainsi qu'à ce fait qu'une dilution considérable des acides a lieu pendant la nitration par suite de la formation d'eau. En outre, il a été démontré que lorsqu'un hydrate de carbone a été nitré, ne fut-ce que très légèrement, le degré de nitration ne peut être augmenté qu'avec la plus grande difficulté : c'est pourquoi, quel que soit le degré de nitration que l'on veuille obtenir, il convient de l'obtenir au moment même où l'hydrate de carbone vient en contact pour la première fois avec les acides.

Des résultats réellement supérieurs ont été obtenus avec le procédé décrit ci-après dans lequel on emploie des acides d'une grande force et dans lequel la force de l'acide est conservée pendant toute l'opération de la nitration. On emploie de préférence un

excès d'anhydride sulfurique libre au début de la nitration en ayant soin d'ajouter la quantité suffisante d'anhydride pour maintenir cet excès pendant toute l'opération de la nitration. On a trouvé qu'en procédant de la sorte, on obtenait un corps renfermant environ seize et demi pour cent d'azote, ce qui indiquerait que ce produit est un octo-nitrate d'amidon. Autant qu'on sache, jamais on n'a pu tirer de l'amidon, antérieurement à la présente invention, un nitrate supérieur à l'hexa-nitrate. Le nouveau procédé se distingue également par son efficacité, par ce fait qu'il permet d'obtenir un octo-nitrate presque pur auquel se trouve mélangée une très faible proportion de nitrates inférieurs lesquels peuvent être facilement éliminés par le procédé de stabilisation.

D'une manière détaillée, on procède comme suit : comme matière première, on emploie de l'amidon de blé qui ne doit contenir aucun alcali, ce qui gênerait sérieusement la nitration. Il est, par conséquent, préférable d'employer de l'amidon, par exemple, de l'amidon de blé extrait de la matière naturelle au moyen d'acide sulfureux ou d'eau, on peut également employer de l'amidon extrait par le procédé à l'alcali, mais il devra être tout d'abord soigneusement traité pour éliminer toutes traces d'alcali. On commence par sécher soigneusement l'amidon ; à cet effet, la température ne doit pas être trop élevée, car autrement l'amidon brûlerait. On a constaté qu'une température d'environ 135° C. convenait parfaitement dans ce but et que le meilleur mode de dessiccation consistait dans le chauffage par la vapeur. L'humidité est de préférence éliminée par aspiration et il est bon d'agiter constamment l'amidon pendant qu'on le sèche. L'amidon de blé du commerce renferme de 7 à 10 0/0 d'humidité et lorsqu'il est séché de la manière décrite ci-dessus, l'humidité peut tomber à 0,01 0/0. On laisse refroidir l'amidon à la température de l'air environnant, d'environ 15° C. et il est ensuite prêt à être nitré.

Pour la nitration, on emploie un mélange d'acides composé à peu près comme suit : 3 parties en poids d'acide nitrique HNO_3 à environ 95 0/0 de monohydrate, et contenant un pourcentage aussi faible que possible d'oxydes inférieurs, et deux parties en poids d'acide sulfurique de 98 0/0 environ et, à ce mélange, on ajoute de l'acide sulfurique de Nordhausen contenant environ 40 0/0 de SO_3 libre en quantité suffisante pour amener l'acide nitrique HNO_3 et le H_2SO_4 à 100 0/0 de concentration, en laissant de 1 à 2 0/0 de SO_3 libre dans la solution. On

agite bien le mélange de manière à le rendre homogène et on le laisse refroidir entre 10° et 21° C. environ. La présence d'anhydride sulfurique libre a une grande valeur par ce fait qu'elle assure un très grand rendement du nouveau composé.

On introduit l'amidon séché dans le mélange acide décrit ci-dessus. L'introduction doit être effectuée de manière à éviter que l'amidon ne flotte à la surface et, à cet effet, on injecte à force l'amidon finement pulvérisé de manière à le projeter sous la surface du mélange acide. Si on laissait flotter l'amidon, la portion sèche subirait l'action des vapeurs d'acide nitrique, ce qui produirait un nitrate inférieur, ce qu'on désire éviter. En même temps qu'on introduit l'amidon sec dans les acides mélangés, on injecte de l'acide sulfurique comportant un excès d'anhydride sulfurique libre et cela de préférence en quantité suffisante pour maintenir le mélange acide en tout temps au moins à la concentration maximum de 100 0/0 de HNO_3 et de 100 de H_2SO_4 ; de préférence, toutefois, la présence d'anhydride sulfurique libre doit être maintenue dans la proportion d'environ 2 0/0. Un excès par trop considérable d'anhydride mènerait à la formation de sulfo-composés et gênerait la nitration. On a trouvé qu'à une température d'environ 10° C. l'amidon exigeait un contact d'environ dix minutes avec le mélange acide pour déterminer une nitration rapidement complète au huitième degré ; et, par conséquent, l'écoulement d'acide sulfurique contenant de l'anhydride sulfurique libre doit être réglé de manière à absorber l'eau mise en liberté de l'amidon pendant ce temps. Dans le cas où la température du mélange viendrait à s'élever, l'action serait plus violente et l'écoulement de l'acide de renforcement devrait être accéléré. La température ne doit pas tomber au-dessous de 7° C. environ. Lorsqu'on opère à 10° C. le produit consiste presque exclusivement en octo-nitrate avec un faible pourcentage d'hexa-nitrate.

Pour obtenir d'excellents résultats il importe absolument que la température soit maintenue aussi uniforme que possible pendant la nitration. En outre, il est préférable que la densité du mélange acide soit maintenue pratiquement constante, car si à un moment quelconque la force de l'acide se trouvait réduite au delà d'un certain point, aucun octo-nitrate ne serait formé. On a constaté également que si, à un moment quelconque le HNO_3 et le H_2SO_4 tombaient au-dessous de la concentration complète de 100 0/0, cela aboutirait à une augmentation matérielle dans la proportion d'hexa-nitrate

qui se forme à l'état d'impureté. Pour cette raison, il y a avantage à entretenir toujours un excès d'anhydride sulfurique, de manière à être sûr que les acides ne tomberont jamais au-dessous du degré de concentration complète. Si le récipient dans lequel la nitratisation est effectuée est en fer, l'excès d'anhydride sulfurique libre devra, de préférence, ne pas dépasser 3 0/0 à seule fin d'éviter que l'acide attaque le fer.

Une fois l'opération de nitratisation achevée, l'hydrate de carbone nitré est séparé de l'excès d'acides de toute manière convenable, par filtration, par exemple. L'acide ainsi éliminé peut être rendu apte à servir pour une autre opération en ajoutant une certaine quantité de HNO_3 correspondant à celle qui a été absorbée par l'amidon. Comme il y a formation constante de H_2SO_4 par la combinaison d'anhydride sulfurique libre avec l'eau libérée de l'amidon, l'acide nitrique peut être éliminé par distillation lorsque la quantité d'acide sulfurique est devenue excessive.

Lorsque le produit nitré a été séparé des acides adhérents, on commence par le laver, puis on le stabilise, c'est-à-dire qu'on le débarrasse du nitrate inférieur qui y est mélangé. Le lavage est effectué en traitant d'abord l'amidon nitré par une quantité abondante d'eau, en agitant bien et en éliminant tout acide libre qui aurait pu rester, par l'addition d'un alcali, par exemple le carbonate de sodium. Le produit placé ensuite dans un filtre-pressé et mis sous forme de pains ou de briquettes que l'on retire ensuite et qui peuvent être rompus en vue du traitement de stabilisation ou bien l'explosif pourrait être stabilisé dans la presse. La stabilisation peut évidemment être effectuée au moyen d'un agent qui n'aura aucune action sur l'octo-nitrate d'amidon, mais qui éliminera l'hexa-nitrate. On a trouvé qu'une solution diluée chaude d'hydrate d'ammonium constituait un agent approprié dans ce but. La poudre de nitro-amidon doit être traitée par cette solution pendant quinze minutes ou plus.

Grâce au procédé décrit ci-dessus, on obtient un corps possédant des propriétés et une constitution qui diffèrent de celles que possède n'importe quel autre nitro-amidon déjà connu. On trouve que ce corps renferme environ 16,5 0/0 d'azote, ce qui semble en faire un octo-nitrate dont la composition peut être exprimée par la formule : $\text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{HNO}_3)_8\text{O}_2$, ou $\text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_8\text{O}_{10}$. La réaction paraît s'effectuer conformément à l'équation $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + 8\text{HNO}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_8\text{O}_{10} + 8\text{H}_2\text{O}$. Ce nouveau composé a une

stabilité chimique qu'aucun autre nitro-amidon n'a abordé jusqu'à présent, et il possède une puissance explosive très considérable. Le produit détone sous l'action d'une capsule de fulminate d'une façon plus parfaite qu'avec la nitro-glycérine, même lorsque le nouveau produit entre dans la proportion de 10 0/0 dans un mélange de dynamite dont l'autre élément constitutif consiste en nitrate de soude au autre agent d'oxydation similaire et en matière carbonneuse. La puissance explosive du nouveau nitro-amidon est, à densité égale, à peu près la même que celle de la nitro-glycérine. La stabilité du nouveau produit a une grande valeur par ce fait qu'elle lui permet d'être transporté et emmagasiné dans des conditions de température et d'humidité variables.

Le produit est insoluble dans l'alcool, l'éther et l'hydrate d'ammonium dilué, à chaud ou à froid. Il est soluble dans l'alcool étheré et dans l'éther acétique. Une fois stabilisé, il se présente sous la forme d'une poudre couleur orange, soyeuse au toucher et n'ayant pas de nature cristalline; sa gravité spécifique actuelle est d'environ 1,7, mais sa gravité spécifique apparente est d'environ 1,2. On peut le faire dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, mais seulement avec la plus grande difficulté et, sous ce rapport, il diffère de la nitro-cellulose et des nitrates d'amidon inférieurs. L'essai habituel au nitromètre de Lunge ne convient par conséquent pas pour le nouveau composé. On le remplace donc par d'autres procédés pour déterminer le pourcentage d'azote contenu dans le composé. Un bon procédé pour déterminer le pourcentage d'azote que renferme ce nouveau produit, c'est celui que l'on désigne sous le nom d'essai Schultz-Tiemann.

Le produit est identifié au point de vue chimique par la détermination du pourcentage d'azote, de même que la détermination du pourcentage de carbone peut être effectuée par un essai de combustion. Ces deux déterminations montrent la constitution correspondant à la formule $\text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_8\text{O}_{10}$.

Réduction des sulfates alcalino-terreux et alcalins en sulfures, et des oxydes métalliques en métaux,

Par MM. CASTIGLIONI et CALASTRETTI [343 926]

Le procédé consiste à soumettre le corps à réduire — finement pulvérisé et contenu en tubes, cornues ou autres récipients convenablement chauffés de l'extérieur — à l'action d'un courant de vapeur ou de gaz réducteurs. Ces gaz ou vapeurs sont obtenus

par la distillation sèche d'une substance organique quelconque (comme par exemple la houille, le bois, les résidus ou déchets d'origine animale ou végétale, le goudron végétal, le black, et en général toute substance organique); ou bien on emploie des gaz ou vapeurs provenant de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon (d'origine végétale ou minérale) incandescent; ou de l'action de l'eau sur les carbures alcalino-terreux.

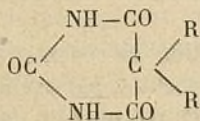
Aux sulfates à réduire, on mélange intimement, en petite proportion, de l'oxyde ou du carbonate de fer, lorsqu'ils n'en contiennent pas déjà.

L'invention a principalement pour objet le procédé de réduction des sulfates alcalino-terreux et alcalins en sulfures, et des oxydes métalliques en métaux, caractérisé par ce que le corps à réduire, contenu dans des récipients chauffés de l'extérieur, est soumis à l'action d'un courant de vapeurs ou de gaz réducteurs obtenus par la distillation sèche d'une substance organique quelconque, ou provenant de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon incandescent, ou de l'action de l'eau sur les carbures alcalino-terreux.

Procédé pour la préparation des acides dialcoylbarbituriques,

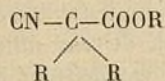
Par FRIEDR. BAYER [N° 343.977]

La présente invention concerne un procédé nouveau pour la préparation des acides dialcoylbarbituriques (2-4-6-trioxy-5-dialcoylpyrimidines) ayant pour formule :

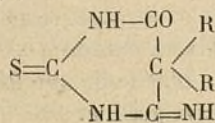


(R signifiant des alcoyles) qui sont d'une grande valeur technique.

Ce procédé consiste à condenser les esters de l'acide acétique cyané dialcoyllique.



avec la thio-urée (thio-carbamide) sous l'action des alcoolates de sodium ou de potassium, à traiter par des acides (SO_3H^2 , HCl etc.), les 2-thio-4-imino-5-dialcoyl-6-oxypyrimidines ainsi préparées qui répondent à la formule :

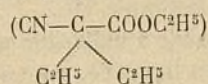


et à traiter alors les 2-thio-4-6-dioxy-5-dialcoylpyrimidines résultantes par des agents oxydants, comme par exemple par de l'acide azotique, l'acide azoteux, l'eau oxygénée, etc.

Par traitement aux acides le groupe imino dans les 2-thio-4-imino-5-dialcoyl-6-oxypyrimidines est échangé contre de l'oxygène avec formation des 2-thio-4-6-dioxy-5-dialcoylpyrimidines et par traitement de celles-ci aux agents oxydants le soufre est échangé contre de l'oxygène avec formation des acides dialcoylbarbituriques.

EXEMPLE :

On dissout 23 parties de sodium dans 500 parties d'alcool absolu, on ajoute à la solution résultante 76 parties de thio-urée et 170 parties d'ester éthyl-acétique cyané diéthylique



et l'on fait chauffer le mélange de réaction pendant six heures au bain-marie. On classe l'alcool par distillation, et l'on décompose le sel de soude résultant de la 2-thio-4-imino-5-diéthy-6-oxypyrimidine par l'addition d'acide acétique. Après une recristallisation dans de l'eau on obtient la 2-thio-4-imino-5-diéthy-6-oxypyrimidine sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 256° . On exécute alors la transformation dans la 2-thio-4-6-dioxy-5-diéthylpyrimidine en chauffant au bain-marie et pendant trois heures 50 parties du produit thioimino avec 100 parties d'acide sulfurique à 30 p. 100. La 2-thio-4-6-dioxy-5-diéthylpyrimidine ainsi préparée, se précipite pendant la réaction. Pour en préparer l'acide diéthylbarbiturique on ajoute petit à petit 20 parties de ce composé à 30 parties d'acide azotique concentré pur. L'oxydation a lieu avec dégagement de bioxyde d'azote. La réaction finie, on neutralise l'excès de l'acide azotique par l'addition de carbonate de soude, on filtre la 2-4-6-trioxy-5-diéthylpyrimidine (l'acide diéthylbarbiturique) précipitée et l'on purifie par une recristallisation dans de l'eau.

La 2-thio-4-imino-5-diméthyl-6-oxypyrimidine P. F. 215° se prépare d'une manière analogue en partant de la thio-urée et de l'ester de l'acide acétique cyané diméthylique. Par traitement aux acides on aboutit à la 2-thio-4-6-dioxy-5-diméthylpyrimidine qui est transformée dans la 2-4-6-trioxy-5-diméthylpyrimidine (l'acide diméthylbarbiturique) par traitement aux agents oxydants.

Procédé pour la fabrication de celluloid ininflammable.

Par Géo EDWARD WOODWARD [344.045]

Le présent procédé a pour but de fabriquer un celluloid qui, en contact avec une flamme, ne s'enflamme pas lui-même, mais se carbonise seulement dans le cas le plus défavorable. Les autres propriétés du celluloid ne sont pas influencées par le traitement d'après le présent procédé, de sorte que le celluloid rendu ininflammable peut être employé et travaillé comme le celluloid non soumis audit traitement. Il peut donc servir, par exemple, à la confection des pellicules photographiques ou de films pour cinématographes, à remplacer le caoutchouc durci pour l'isolation de conducteurs électriques, pour la confection d'objets plastiques, etc.

Le procédé consiste à mélanger du celluloid et de la colle de poisson liquéfiée, avec une adjonction de gomme arabique, de gélatine et d'huile de colza.

On emploie avantageusement, pour 1 kilogramme de celluloid, 1 1/2 kilogramme de colle de poisson liquéfiée, 400 grammes de gomme arabique blanche, 100 grammes de gélatine blanche, 40 grammes d'huile de colza. Les substances additionnées au celluloid doivent être employées à l'état liquide, sirupeux.

Pour la mise en pratique du procédé, on peut opérer comme suit :

Dans un récipient en verre, porcelaine, etc., on introduit la colle de poisson liquéfiée ainsi que la gomme arabique ; on laisse gonfler pendant vingt-quatre heures à un endroit très sec, en permettant à l'air d'arriver aux substances ; le récipient n'est donc pas couvert. On chauffe ensuite le récipient et son contenu dans un bain-marie et agite le contenu, par exemple, au moyen d'une spatule en porcelaine, jusqu'à liquéfaction complète de la gomme. Le chauffage du mélange ne peut excéder 25°. On ajoute alors la gélatine et agite jusqu'à dissolution complète de la gélatine, de sorte qu'il n'y ait plus de morceaux solides. On enlève alors le récipient du bain-marie et ajoute l'huile de colza tout en agitant de nouveau ; lorsque le mélange est parfait, on laisse reposer et refroidir pendant vingt-quatre heures. Avant le refroidissement, on passe le mélange au tamis afin de retenir les morceaux qui auraient pu rester. Après le gonflement, la dissolution et l'épuration au moyen du tamis, on laisse reposer, toujours dans la même place et en permettant l'accès de l'air. La peau qui pourrait se former pendant le refroidissement est

constamment enlevée. Il faut utiliser, pour le traitement du celluloid, un sirop complètement clair et sans coloration.

Le celluloid à traiter, lorsqu'il est encore à l'état de sirop, doit se trouver dans un récipient en verre, porcelaine ou autre. On verse goutte à goutte en agitant soigneusement la masse contenant la colle de poisson, en ayant soin de verser au milieu du celluloid et d'agrandir la surface de contact. Lorsque le mélange est complet, le celluloid est prêt à être employé et ne donne plus de flamme lorsqu'on l'allume.

On peut préparer la solution de colle de poisson utilisée pour l'exécution du procédé, en laissant gonfler 200 grammes de colle de poisson pendant quarante-huit heures dans un litre d'eau froide distillée. On passe alors au tamis et écrase les morceaux qui auraient éventuellement pu rester, afin de les mélanger intimement avec l'eau. Le mélange clair est alors additionné de 10 grammes de sel de cuisine et ensuite passé au tamis.

Procédé d'extraction de l'alumine et des alcalis, des silicates d'alumine alcalins tels que la leucite.

Par M. Giorgio LEVI [n° 344.296].

Cette invention a pour objet de préparer, à l'état de pureté, de l'alumine et des alcalis en extrayant des silicates d'alumine alcalins se trouvant dans la nature, tels que la leucite, la sodalite, la néphéline, etc.

La décomposition de ces matières a jusqu'ici été effectuée par des acides, par exemple l'acide sulfurique, mais l'on n'a pas obtenu de résultats satisfaisants, principalement à cause de la difficulté que l'on éprouve pour éliminer le fer qui reste présent dans l'alumine en quantité plus ou moins grande. Le traitement par les acides est toujours incommode, à cause de l'excès de liqueurs mères impures produit.

La décomposition de ces minéraux a été tentée dans des fours de calcination, mais cette méthode n'a pas donné de bons résultats, principalement à cause du pourcentage élevé de silice contenue dans ces minéraux (la leucite contient environ 53 0/0 de silice). A la haute température nécessaire pour obtenir la décomposition, la vitrification se produit facilement. la masse vitrifiée reste inerte dans les opérations qui suivent celle de la décomposition préliminaire et il en résulte qu'une forte proportion de la matière se trouve perdue.

Toutefois, la décomposition au moyen d'alcalis est possible en adoptant une méthode humide. Les expériences montrent qu'elle est surtout nécessaire, après avoir mélangé le minéral à la solution alcaline (carbonate ou hydrate), ou la solution alcalino-terreuse, de soumettre le mélange à une certaine pression et une certaine température. A cet effet, une pression limitée ne suffit pas. D'après les expériences, la pression dépasserait six atmosphères, des résultats étant obtenus de dix à vingt atmosphères aux températures correspondantes de la vapeur aqueuse soumise à cette pression.

Une circonstance avantageuse à noter, c'est que l'opération est rapidement terminée, dans l'espace d'une heure environ.

Le produit de l'opération, qui est effectuée dans un autoclave, est filtré et la partie insoluble est alors traitée par un alcali en vase ouvert, muni d'un agitateur, à température modérée ; pendant ce traitement, la silice peut, s'il en est besoin, être éliminée par addition d'une quantité de chaux suffisante pour convertir toute la silice en silicate de chaux insoluble. Le liquide filtré de la première opération, qui est une solution de silicate alcalin ou alcalino-terreux est traité par l'une des méthodes connues pour séparer l'alcali de la silice.

A titre d'exemple, on peut indiquer le mode opératoire suivant :

100 kilogrammes de leucite sont réduits à l'état de poudre très fine concentrée à 80 p. 100, et mélangés à 100 kilogrammes d'hydrate de potasse et 300 litres d'eau. Ce mélange est introduit dans un autoclave muni d'organes agitateurs. Le contenu de l'autoclave est alors chauffé jusqu'à ce que l'on ait atteint une pression de 16 atmosphères environ. Le produit de l'opération est évacué, filtré à l'état chaud et lavé plusieurs fois, d'abord avec de l'hydrate de potasse et ensuite avec de l'eau. De cette manière, une grande partie de la silice est extraite, ainsi que toute la potasse contenue dans le minéral, sous la forme de silicate de potasse. Ce silicate est alors traité par l'une quelconque des méthodes connues pour éliminer la silice, et la potasse se trouve récupérée, augmentée par l'addition de la potasse contenue dans le minéral.

Il est à noter que, en opérant dans les conditions ci-dessus, l'alumine est tout entière non dissoute et reste en totalité dans le filtre à l'état solide, en partie combinée à de la silice en partie sous forme d'oxyde d'aluminium, en mélange avec différentes impuretés, particulièrement du fer.

Cette partie solide est alors traitée, à l'état chaud, par une solution de potasse fortement concentrée, ou bien ces substances peuvent être fondues ensemble. La quantité de potasse trouvée la plus convenable est 200 kilogrammes dans le cas donné. A la masse pâteuse ainsi formée on ajoute une quantité convenable de chaux (environ 20 p. 100 de la leucite traitée). Après avoir chauffé quelque temps on laisse refroidir le produit et on le filtre. La solution filtrée contient de l'aluminate de soude chimiquement pur, duquel l'alumine est séparée par la méthode de Bayer, ou par injection d'acide carbonique, ou par une combinaison des deux méthodes.

Combinaisons d'huiles et de graisses sulfonées et leur procédé de fabrication.

Par JULIUS STOCKHAUSEN [344.125].

La présente invention consiste à traiter de l'huile, spécialement de l'huile minérale ou tétrachlorure de carbone avec le savon gélatineux obtenu par la saponification d'huile de ricin sulfonée ou autre huile ou graisse équivalente sulfonée d'après les brevets français n° 253.578, principal et addition.

Par ce procédé on obtient une masse entièrement homogène qui se mélange dans n'importe quelles proportions avec l'eau.

Par l'emploi du tétrachlorure de carbone on peut, au lieu du savon gélatineux mentionné employer avec un effet analogue d'autres huiles rouge ture ou autres huiles ou graisses sulfonées pour l'émulsionnement.

La mise en pratique du procédé s'établit par exemple comme suit :

1. — 1 kilogramme du savon gélatineux suivant les brevets précités est dissous dans un litre d'eau et est combiné avec 100-300 grammes d'huile minérale par la cuisson et l'agitation. Le mélange obtenu est entièrement clair et uniforme et se dissout dans beaucoup d'eau (environ 5-10 gr. par litre) pour devenir entièrement clair ou légèrement laiteux. En employant plus d'huile minérale, jusqu'à environ 1 kilogramme, le mélange reste encore clair, mais donne avec l'eau de plus fortes émulsions qui se conservent très longtemps.

Si on combine graduellement à froid ou à une température moyenne la solution concentrée de savon gélatineux (avec ou sans tétrachlorure de carbone) avec de l'huile minérale tout en agitant, la solution acquiert une tout autre consistance et devient

pâteuse tout en prenant un plus grand volume. Lorsque cet état pâteux de mélange est obtenu, on peut encore ajouter pour chaque kilogramme du savon gélatineux 5 kilogrammes ou plus d'huile minérale, sans modifier cette consistance du mélange. Ce phénomène se retrouve même par l'addition des huiles minérales les plus liquides et les plus légères. Si par contre la solution de savon gélatineux est vergée dans l'huile et qu'on l'agite, le mélange ne devient pas épais, il conserve la consistance de la solution de savon ou d'huile.

Au lieu d'huiles minérales on peut aussi employer d'autres graisses et huiles, par exemple : l'huile de ricin, l'huile d'olive, huile de poisson, huile de pied de bœuf, oléine, suint, acide oléique, acide sébacique, etc.

II. — Une unité de poids du savon gélatineux suivant les brevets précités est dissoute dans $1/2$ à 1 unité de poids d'eau et à la solution chaude ou froide est additionnée 1 ou 2 parties de tétrachlorure de carbone. Les solutions concentrées de savon donnent alors des masses gélatineuses qui peuvent être mélangées à n'importe quelle quantité d'eau. Mais des solutions de savon plus minces et chaudes mettent en solution complète des quantités importantes de tétrachlorure de carbone et donnent avec l'eau dans n'importe quelles proportions des émulsions à mélanger.

Au lieu du savon gélatineux on peut aussi employer l'huile rouge ture connue et autres graisses et huiles sulfonées. Celles-ci également, lorsqu'elles sont combinées à chaud avec le tétrachlorure de carbone, se dissolvent clairement dans peu d'eau, donnent des émulsions laiteuses dans beaucoup d'eau et donnent également par l'addition d'huile minérale des émulsions utilisables.

Le tétrachlorure de carbone est retenu très fortement par le savon gélatineux, de sorte qu'on peut fortement chauffer et faire cuire le mélange sans qu'il s'évapore entièrement.

III. — Finalement on peut aussi employer un mélange des trois substances : savon gélatineux (ou autre huile rouge ture et graisses ou huiles sulfonées) tétrachlorure de carbone et huile, spécialement de l'huile minérale. Vu que le mélange décrit sous II donne un émulsionnement extraordinaire on peut, par ce moyen, éviter des difficultés qui pourraient éventuellement résulter de l'émulsionnement d'huiles de toute nature avec du savon gélatineux, et établir des émulsions se conservant indéfiniment.

Evidemment le procédé peut encore être mis en

pratique d'une autre façon, par exemple en précipitant d'un seul coup dans la solution concentrée du savon gélatineux (2 : 1 ou autres concentrations) l'huile ou le tétrachlorure de carbone, ou en travaillant à chaud et en ajoutant au savon gélatineux froid de l'huile chaude, ou en ajoutant au savon gélatineux chaud de l'huile froide, ou finalement en ajoutant au savon gélatineux de l'huile chaude. Dans le dernier cas l'épaississement n'a généralement lieu qu'après le refroidissement.

Ou bien, on travaille inversement en transportant la solution concentrée de savon gélatineux dans l'huile sous considération des différentes variations mentionnées. Dans ce dernier procédé l'épaississement du mélange n'a lieu que dans des cas assez rares.

Pour la préparation d'émulsion d'huile on peut encore employer des alcalis quelconques ainsi que d'autres produits chimiques par exemple des acides. Dans ce dernier cas le savon gélatineux est transformé par l'addition de l'acide en un mélange de sels métalliques avec de l'huile rouge ture sans alcali.

Le nouveau procédé ou plutôt le nouveau produit obtenu trouve par exemple son application dans les cas spéciaux suivants :

1° Dans la teinturerie pour l'avivage, où on peut obtenir de très beaux effets de couleur, absolument garantis contre la perte de la couleur.

2° Comme addition dans les bains de teinture et pour l'apprêtage et l'uniformité, par exemple pour empêcher la séparation de la graisse qui a lieu sans cela dans les apprêtages liquides et minces.

3° Dans la filature, pour le graissage des fils de trame avant le tissage donc par exemple pour remplacer l'oléine et autres pour graisser la laine. Le travail est ici beaucoup moins long et plus économique et ne présente pas les inconvénients qu'offre l'oléine. Le pouvoir de graissage de la nouvelle émulsion à l'huile est considérable.

4° Pour enlever les taches d'huile minérale des étoffes ; la tache est par exemple frottée avec le mélange chauffé à environ 50-60 degrés centigrades, est ensuite brossée et alors simplement lavée à l'eau chaude ou avec une faible solution du savon gélatineux. Le point d'ébullition très élevé du tétrachlorure de carbone et la consistance du savon gélatineux même au point d'ébullition permettent l'emploi d'un mélange chaud et font obtenir un travail plus rapide et meilleur.

Procédé de dissolution des gommes dures et demi-dures

Par H. TERRISSE [344.300]

Le but de la présente invention est de dissoudre dans l'huile de lin et dans d'autres huiles siccatives des gommes dures et demi-dures connues sous le nom de « copals » sans les soumettre à la fusion préalable.

Pour arriver à ce résultat on opère de la façon suivante :

a) On dissout la gomme dans du phénol ou dans un mélange de phénol et de crésols. Pour que cette dissolution se fasse, il faut opérer sous pression et à des températures variant entre 250-280° suivant les gommes avec lesquelles l'on opère. Quand la dissolution est faite on y ajoute de l'huile de lin ou d'autres huiles siccatives comme par exemple l'huile d'œillette et l'on distille le phénol en faisant intervenir à la fin de la distillation le vide.

b) L'on dissout la gomme dans la naphthaline, on porte la température du mélange de la gomme et du dissolvant de 250° C. à 290° C. suivant les gommes, quand la dissolution est faite, on ajoute de l'huile et l'on réchauffe à nouveau sous pression à la température de la dissolution de la gomme. Ce second chauffage n'a pas besoin de durer plus d'une heure.

Quand ceci est fait l'on distille, comme dans le cas précédent, le dissolvant en faisant également intervenir le vide à la fin de la distillation.

Les principaux avantages de cette méthode sont :

1° De conserver une grande dureté à la gomme qui n'aura jamais été portée à une température supérieure à 280-290° C. et qui dans ces conditions, n'est pas décomposée comme c'est le cas dans la fusion ;

2° D'obtenir des vernis beaucoup plus clairs comme nuance, tout en travaillant avec le second choix des gommes, et des vernis peu foncés, on employant les grabeaux et les poussières ;

3° D'ajouter une quantité beaucoup plus grande d'huile pour arriver à la dureté des vernis existants.

En prenant en considération ces trois avantages on réalise une très forte économie dans la fabrication des vernis. Jusqu'à présent toutes les gommes qui ont été traitées par le procédé a) se sont très bien dissoutes, tant dans le phénol que dans le mélange de phénols et crésols, sans que la température ait jamais dépassé 290°.

Les gommes sur lesquelles j'ai opéré sont les suivantes :

Ambre (succin), Zanzibar, Madagascar, Mozambi-

que, Angola, Benguela, Demerrera, Congo, Kauri, Brésil, Pontianac, Kameroun, Manille, Accra, Sierra Leone,

Le procédé b) s'applique aussi à toutes ces gommes en exceptant toutefois l'ambre et le copal d'Accra. Les deux gommes peuvent cependant être employées dans le procédé b) en les mélangeant à l'une des autres gommes, ex. 1 1/2 p. Benguela, 1 p. Accra.

Exemple 1

On introduit dans un autoclave muni d'agitateurs :

1 kilogramme ambre en petits morceaux ;

3 kilogrammes phénol ;

on chauffe à 290° C. (6 atm.) 4 heures en agitant. Au bout de ce temps la dissolution est faite. On filtre la dissolution phénolique de l'ambre en vue de la débarrasser des impuretés (cette opération est superflue quand les morceaux sont propres), on l'introduit dans un appareil à distiller dans le vide, et l'on commence à distiller le phénol. Quand la température du liquide a atteint 200° C. on ajoute à ce liquide 500 grammes d'huile de lin ou d'œillette portée à cette même température de 200° C., l'on continue à distiller sans vide jusqu'à 250° C., à partir de cette température on fait un vide partiel jusqu'à 250° et enfin un vide de 10 millimètres de mercure de 270-280° C. ; on maintient un quart d'heure à cette température jusqu'à ce que toute distillation ait cessé. A ce moment la dissolution de l'ambre dans l'huile est terminée. Le rendement de cette solution concentrée est de 1450 grammes. On termine le vernis en ajoutant par exemple 3 kilogrammes de standoli (huile de lin épaisse) et les quantités voulues d'essence de térébenthine et de siccatif. Le phénol est entièrement récupéré et peut servir à une opération ultérieure.

Exemple 2

1 kilogramme de Kopal Kameroun ;

3 kilogrammes phénol sont chauffés sous pression (6 1/2 atm.) et avec agitation à 260° C. ; au bout de 3 heures la dissolution est faite. On filtre cette dissolution, s'il y a lieu, dans un appareil à distiller dans le vide, et l'on commence à distiller quand la température du liquide a atteint 200° C., on verse 500 gr. d'huile de lin chauffée à cette même température, on distille sans vide jusqu'à 250° C., puis on fait un vide réduit jusqu'à 260° C. et pour finir un vide de 10 millimètres à la colonne de mercure, de 260-270° C., on maintient à cette température 1/4 d'heure environ jusqu'à cessation de toute distillation. La solution de copal dans l'huile est terminée. Rendement ;

4,410 gr. Pour terminer le vernis on ajoute 1 kilogramme de standoli et la quantité voulue d'essence de térébenthine et de siccatif. Ce vernis est employable comme vernis à polir (flatting).

Exemple 3

On dissout 1 kilogramme Zanzibar dans 3 kilogrammes de naphthaline à 290° C. sous pression (4 1/2 atm.) dans un autoclave muni d'agitateurs. Au bout de deux heures la dissolution est parachevée, on introduit 250 gr. d'huile de lin et on chauffe à nouveau sous pression 3/4 d'heure à 290° C., on filtre comme précédemment, s'il y a lieu, dans un appareil à distiller, dans le vide et l'on porte la température du liquide à 220° C., on ajoute à ce moment 750 gr. d'huile chauffée à cette même température de 220° C. On distille sans vide jusqu'à 250° C. et à partir de cette température on fait un vide partiel jusqu'à 270° C. et un vide de 10 millimètres jusqu'à 280° C. A cette température de 280° C. toute distillation s'arrête et la dissolution concentrée est terminée. Rendement : 1.945 gr. On finit le vernis en diluant cette solution avec 2.500 kilogrammes de standoli et les quantités voulues d'essence de térébenthine et de siccatif.

Exemple 4

On dissout 1 kilogr. 250 gr. Kauri ;

750 grammes Accra dans 6 kilogrammes de naphthaline en chauffant à 275° C. sous pression (4 1/2 atm.) dans un autoclave muni d'agitateurs. Au bout de deux heures la dissolution est faite ; on ajoute 500 grammes d'huile et l'on chauffe à nouveau pendant 1 heure à 280° C.

On filtre, s'il y a lieu, dans un appareil à distiller dans le vide, on chauffe le liquide à 220° C., on y ajoute 1.500 grammes d'huile portée à 220° C. et l'on finit de distiller comme dans le cas précédent. Le rendement du concentré est de 3.710 grammes. On peut pour terminer le vernis ajouter à cette dissolution concentrée 3 kilogrammes d'huile et les quantités voulues d'essence de térébenthine et de siccatif.

On opère d'une façon analogue avec les autres gommes citées.

Il doit être bien entendu que mon procédé n'est pas applicable seulement aux gommes qui ont été mentionnées ci-dessus, mais qu'il peut être employé avec des gommes quelconques.

Procédé destiné à rendre le celluloid ou la nitrocellulose ininflammable.

Par M. WALTER COTTRELL PARKIN [344.501]

La présente invention est relative à un procédé

permettant de rendre le celluloid (ou sa base, la nitro-cellulose) ininflammable, de manière à le rendre moins dangereux dans ses diverses applications comme peignes, poignées et autres articles.

Pour exécuter cette invention, on emploie une solution alcoolique des sels suivants : chlorure de magnésium, chlorure de strontium, chlorure d'aluminium et chlorure de calcium, employés soit séparément, soit combinés les uns aux autres.

La solution est préparée de la manière suivante : à une partie de l'un de ces sels, ou d'un mélange de ces sels contenant par exemple deux quelconques des sels en proportions égales, dissous dans deux parties d'alcool méthylique, on ajoute une ou deux parties de celluloid dissous dans trois parties d'acétone.

Il est évident que si l'on emploie plusieurs sels ignifuges, il n'est pas indispensable qu'ils soient mélangés en proportions égales. Le choix des sels à employer dépend en partie ou en totalité de considérations étrangères à l'objet de cette invention. On pourra trouver par exemple, que l'un ou l'autre de ces sels est préférable au point de vue de l'économie ou à d'autres points de vue n'ayant rien à voir avec l'ininflammabilité du produit final.

Il est naturellement impossible d'énoncer une loi stricte pour l'emploi de ces matières, mais on peut dire que, pour le but à atteindre, les quatre sels mentionnés plus haut se valent et peuvent se remplacer réciproquement sans proportions définies.

Le mélange préparé de la manière indiquée est versé dans une chaudière, munie d'un serpentín semblable à ceux des alambics, et chauffée d'une manière appropriée jusqu'à ce que la plus grande partie du dissolvant soit récupérée.

La substance qui reste est ensuite placée dans une machine tournante, également chauffée jusqu'à ce que toutes les parties volatiles et liquides soient enlevées. Le résidu final se compose d'une poudre sèche et granulée entièrement imprégnée des sels ignifuges.

Cette matière granulée peut être employée immédiatement ou être conservée pour une utilisation future.

Pour faire usage de cette matière, on la mélange aux dissolvants ordinaires tels que l'acétone, l'alcool ou l'éther et on la travaille dans des laminoirs ou des appareils de ce genre, puis on la transforme en objets quelconques par moulage et pression hydraulique ou par d'autres procédés généralement employés dans cette industrie.

Procédé de préparation de l'alumine par voie électro-métallurgique

Société GIROD [344.549]

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de l'alumine par voie électro-métallurgique, alumine que l'on obtient comme sous produit. Il consiste à employer comme fondant, dans la fabrication du ferro-chrome, au lieu de chaux, de la bauxite, ou oxyde d'aluminium hydraté, aussi peu siliceuse que possible, et de préférence de la bauxite blanche, parce qu'elle contient peu de fer, ce qui, dans le cas particulier, est un avantage.

On ajoute, au mélange de minerai de chrome et de bauxite, une quantité de charbon suffisante pour réduire, non seulement l'oxygène contenu dans le minerai de chrome, mais aussi la silice et l'oxyde de fer que contient toujours la bauxite.

Si l'on emploie, comme agent calorifique pour le traitement du mélange, un courant continu (de 60 à 70 volts), le ferro-chrome obtenu contiendra un peu d'aluminium ; mais cela n'a pas grande importance, si le ferro chrome est employé ultérieurement au four Martin ou au four Bessemer, d'autant plus que la quantité d'aluminium déposée par le courant est très faible et ne dépasse guère 2 p. 100. Si cependant, la présence d'aluminium dans le ferro-chrome présentait à ces teneurs quelque inconvénient, on pourrait remplacer le courant continu par un courant alternatif, ce qui éviterait tout transport électrolytique des éléments.

Le ferro chrome obtenu de cette façon ne diffère pas beaucoup du ferro-chrome fabriqué d'après le procédé ordinaire, à condition que le mélange ne contienne pas plus de une partie de bauxite pour trois de minerai de chrome. On peut même, à la rigueur, aller jusqu'à une partie et demie de bauxite pour trois parties de minerai de chrome, quand la bauxite est très riche en aluminium on obtient alors un ferro-chrome titrant encore 60 p. 100 de chrome si le minerai employé titre au moins 50 p. 100 de Cr O_3 . On peut encore fabriquer un ferro-chrome à 50 p. 100 de chrome en mettant deux parties de bauxite pour trois parties de minerai de chrome. On peut même exagérer ces proportions, si l'on ne tient pas à obtenir un ferro-chrome très riche.

Le silicium contenu dans la bauxite passe aussi dans le ferro-chrome, ce qui ne présente aucun inconvénient pour la fabrication des aciers au four Martin ou au four Bessemer.

Sous l'effet de la chaleur et par l'action réductrice

du courant, la bauxite se débarrasse de son eau de cristallisation, et du fer et du silicium qui l'accompagnent toujours en quantité plus ou moins grandes.

On prolonge la chauffe jusqu'au moment où on peut constater, par une épreuve prise dans le four que le laitier flottant au-dessus du ferro-chrome est bien de l'alumine. A ce moment on coule ; le ferro-chrome se sépare de la couche de laitier superficielle, à cause de la différence de poids spécifique, et il est recueilli d'un côté. Il reste comme sous-produit de laitier, qui contient 98 à 99 p. 100 d'alumine pure et qu'on recueille à part.

Cette alumine est légèrement teintée en rose, coloration provenant de traces d'oxyde de chrome qui, du reste, ne s'y trouve qu'en quantités infimes ne dépassant pas 1/10 p. 100.

Si l'alumine doit être presque chimiquement pure on peut la purifier encore, après cette première opération, en la refondant dans un four électrique avec revêtement en briques alumineuses. Dans cette fusion, les derniers éléments métalliques étrangers que pourrait contenir l'alumine sont précipités.

Ce procédé permet donc d'obtenir l'alumine comme produit secondaire de l'électro métallurgie du ferro-chrome ; il ne nécessite pas d'installation spéciale, et n'est, par conséquent, pas coûteux.

Procédé de fabrication d'un acide tétrazophénolsulfonique et d'une matière colorante qui en dérive.

Par MEISTER LUCIUS et BRUNING [339.004]

Nous avons trouvé que l'on peut obtenir un nouvel acide tétrazophénolsulfonique en tétrazotant l'acide méta-phénylènediaminedisulfonique obtenu par sulfonation de la méta-phénylènediamine ; donc aucune diazotation normale n'a lieu, mais une substitution simultanée d'un groupe sulfonique par l'hydroxyle. En combinant cet acide tétrazophénolsulfonique avec du béta-naphtol, on obtient une nouvelle matière colorante diazoïque dont la teinte brun-rouge directe vire en noir par traitement subséquent aux chromates.

En diazotant ledit acide méta-phénylènediaminedisulfonique de la manière usuelle en introduisant du nitrite dans la solution de l'acide en présence d'un acide minéral, aucune réaction homogène n'a lieu, car, outre la combinaison diazoïque, il se forme aussi une matière colorante vésuvine. Pour éviter autant

que possible la formation de cette matière colorante et pour obtenir un bon rendement en acide tétrazophénolsulfonique, il faut opérer de telle sorte que pendant la réaction de l'acide diamido avec l'acide nitreux le premier soit toujours en présence au moins d'une molécule ou davantage d'acide nitreux libre et qu'on doit aussi employer une plus grande quantité de nitrite qu'il ne faudrait pour diazoter les deux groupes "amido" de l'acide phénylènediaminedisulfonique dans une diazotation normale.

Le mode d'opérer en tétrazotant consiste donc par exemple en faisant couler la solution de l'acide diamido et du nitrite dans l'acide minéral ou en sens inverse en mélangeant rapidement l'acide minéral avec ladite solution ou même en mélangeant rapidement la solution du nitrite avec celle de l'acide diamido et de l'acide minéral.

L'excès de nitrite, respectivement d'acide nitreux fait partie de la réaction, car il se combine avec l'acide sulfureux qui résulte de la formation de l'acide tétrazophénolsulfonique par élimination d'un groupe sulfonique de l'acide phénylènediaminedisulfonique.

On procède, par exemple, comme suit :

Exemple 1. — Une solution de 4 à 5 p. 100 de 26 kilogr. 8 d'acide méta-phénylènediaminedisulfonique est préparée avec 10 kilogr. 7 de carbonate de soude, additionnée ensuite de 17 kilogrammes de nitrite. Cette solution est introduite alors à la température ordinaire au-dessous de la surface d'un mélange de 80 kilogrammes d'acide chlorhydrique de 20° Baumé et de 400 litres d'eau. La solution qui est d'abord d'un jaune clair devient un peu plus foncée seulement vers la fin de cette introduction et l'acide tétrazophénolsulfonique se sépare en partie sous forme de cristaux jaunes.

Exemple 2. — Une solution de 2 à 3 p. 100 de 26 kilogr. 8 d'acide méta-phénylènediaminedisulfonique est préparée avec 10 kilogr. 7 de carbonate de soude, additionnée ensuite de 80 kilogrammes d'acide chlorhydrique de 20° Baumé. On introduit rapidement à environ 45° C° une solution de 17 kilogrammes de nitrite en bien remuant. Après quelque temps l'acide tétrazophénolsulfonique cristallise de la solution jaune sous forme de petits cristaux.

Pour fabriquer la matière colorante disazoïque, on procède, par exemple, comme suit :

Exemple 3. — L'acide tétrazophénolsulfonique, obtenu comme décrit, de 26 kilogr. 8 d'acide méta-

phénylènediaminesulfonique est versé peu à peu dans une solution d'environ 20° Baumé de 29 kilogr. 2 de bétanaphtol, de 80 kilogrammes de soude caustique de 40° Baumé et de 30 kilogrammes de carbonate de soude. Après quelque temps le mélange est chauffé peu à peu à 40-60° C. et cette température est maintenue pendant 3-4 heures. La matière colorante se sépare alors. Pour la filtrer facilement, on ajoute du sel marin. Une fois refroidie, elle est filtrée et lavée avec une solution de sel marin.

A l'état sec, la matière colorante représente une poudre foncée d'un lustre de bronze, soluble dans l'eau chaude en violet-bleuâtre; sur addition de beaucoup d'eau elle vire au rouge par suite de la dissociation; ce virement a lieu aussi sur addition d'acide et alors avec séparation simultanée de flocons rouge-brunâtre. La matière colorante teint la laine en rouge-brunâtre qui devient noir sur traitement sub-séquent aux bichromates.

L'acide tétraphénolsulfonique peut être combiné aussi successivement avec une molécule de bétanaphtol et ensuite avec une seconde molécule qui peut être remplacée par une autre combinaison capable de former un colorant azoïque.



Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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