

# 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° 483

TOME XVI

MARS 1903

## L'Or dans la Mayenne

On a beaucoup parlé, cette dernière année, de la question de l'« Or en France », question qui a eu ses partisans et qui a soulevé des discussions dans certains milieux scientifiques des plus compétents.

Il est évident qu'en France, en matière de mines, et surtout de « Mines d'Or », on est très sceptique ; non pas que les personnes les mieux placées nient la présence de l'or dans notre sol français, mais on est d'avis, en général, que le métal précieux, lorsqu'il existe, ne se trouve jamais en quantité assez notable, ou présente des difficultés d'extraction telles, qu'on ne peut songer à une exploitation rémunératrice.

C'est ainsi qu'à Tauves, Pontégrade, Riom (Auvergne) et dans leurs environs, il existe des filons de roche antimonieuse, titrant de 6 à 8 0/0 d'antimoine, et renfermant de 10 à 30 grammes d'or à la tonne de minerai ; mais les difficultés d'exploitation, d'abatage, vu la dureté de la roche, sont telles, que le prix de revient du minerai dépasse déjà la valeur intrinsèque de sa richesse en or ; il y a donc lieu en effet d'abandonner ces filons.

Il ne faut pas, parce que dans certains endroits l'extraction de l'or est une utopie, en conclure que tous les gisements présentent les mêmes difficultés d'exploitation, de mise à jour du minerai.

Nous pourrions renseigner le lecteur à ce sujet, en

traitant de la question de l'« Or dans la Mayenne ».

La découverte de l'or dans cette contrée, ne date que du mois de mai 1903. A la suite de recherches entreprises sur les minerais de la mine de la Luçette où j'étais chef du service chimique, je découvris que le sol, très minéralisé, renfermait des teneurs en or assez élevées ; ayant élargi le cercle de mes recherches, je fus amené à déclarer que je me trouvais en présence d'une des plus riches mines d'or connues, quant à la teneur.

Les Mines de la Luçette (Le Genest, Mayenne) n'étaient encore avant mai 1903 que des mines d'antimoine, donnant comme minerai la « Stibine »  $Sb_2S_3$ , trisulfure d'antimoine ; comme richesse, elle était exceptionnelle ; certains filons étaient en plein minerai à peine mélangé de petits quartz, et d'une teneur d'environ 58 à 60 0/0 d'antimoine pur.

A côté, d'autres filons ne donnaient que des blocs de quartz recouverts d'un plaquage de cette Stibine, ou étaient mouchetés de sulfure d'antimoine ou de Mispikel (arséniosulfure de fer), et souvent des deux. La teneur moyenne en arsenic de ces Pyrites pauvres variait entre 2 et 4 0/0 d'arsenic.

C'est surtout dans ces quartz pyriteux ou ces pyrites pauvres en minéralisation, que les teneurs en or furent les plus élevées.

Il est un fait connu des minéralogistes, que la stibine pure n'est pas aurifère alors que le Mispikel peut l'être dans des proportions plus ou moins fortes. Je



trouvai donc nécessaire et intéressant, de contrôler sur place l'absence de l'or dans le sulfure d'antimoine pur ; à cet effet, je fis l'essai suivant :

Je pris du minerai très riche en antimoine qu'on appelait alors le n° 1, et qui était traité par voie ignée pour fabrication du métal. Ce minerai fut broyé assez fin et comme il n'est guère possible d'avoir des morceaux de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  absolument exempts de quartz, je séparai ces derniers du sulfure, par différence de densité au lavage ; j'obtins les proportions de :

Quartz = . . . . . 20 0/0

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  à peu près pur = 80 0/0.

Une portion du minerai primitif broyé, fut soumis à un essai pour or qui donna :

Echantillon primitif : or à la tonne = 50 gr.

Puis sur chacune des parties quartz et stibine, le même essai pour or fut fait ; j'obtins :

Quartz = or à la tonne . . . 205 gr.

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  — » » . . . 40 »

En tenant compte des proportions de quartz, de stibine, et leur teneur respective en or, nous retrouvons, à peu de chose près, le chiffre en or du minerai primitif.

Il résulte donc de ces essais, que la teneur en or dans le minerai riche en antimoine, augmente avec la diminution de ce dernier, et il est probable que si cette stibine avait été complètement débarrassée de son quartz, sa teneur en or eût été nulle.

D'autre part, vers la même époque, une société industrielle allemande acheteur de notre régule d'antimoine, signala dans ce métal la présence de 8 grammes d'or à la tonne. Ceci tendrait à prouver que la stibine est peut-être aurifère ; mais ce minerai si riche qu'il soit, si pur qu'il puisse être, renferme toujours à l'intérieur, des quartz plus ou moins gros qui eux sont aurifères, et, dans la fusion du minerai, il se produit un alliage d'or et d'antimoine ; néanmoins, la majeure partie de l'or contenu dans ces quartz, reste emprisonné dans les écrémages ou crasses des bains, et ne passe pas dans le métal en fusion. Des essais faits sur ces écrémages ont donné en moyenne :

Or à la tonne . . . . . 12 gr.

Il résulte donc de ce qui précède, que, pour avoir la majeure partie de l'or contenu dans le minerai n° 1, ou plus exactement, pour enrichir en or ces minerais, il faut les débarrasser le plus possible de la stibine qui fait du poids et qui ne contient rien. Les laveries méthodiques de minerais sont d'un grand secours pour cette séparation : concasseur, table de triage, cribles, etc., donnent une séparation déjà

satisfaisante, c'est ainsi que des échantillons moyens pris sur des blocs de minerais moyens comme richesse en antimoine, donnant, avant passage à la laverie.

Or à la tonne . . . . . 84 gr.

donnaient après lavage et séparation de l'antimoine :

Or à la tonne . . . 110 et 120 gr.

tandis que la stibine séparée contenait tout au plus : 2 à 4 grammes d'or à la tonne.

L'or de cette contrée est à l'état natif, en pépites collées à la pyrite arsénicale ou de fer (très peu), mais cet or est dans un état de division extrême qui fait que jamais dans l'opération mécanique de la « batée », je n'ai pu percevoir la moindre pépité dans un minerai contenant 580 gr. d'or à la tonne.

Bien plus, dans des essais de concentration (au laboratoire) essais faits sur du minerai riche en or au moyen de lavages méthodiques, j'ai obtenu des résultats négatifs ; j'avais un appauvrissement au lieu d'un enrichissement. Les pépites étaient tellement fines, qu'elles flottaient à la surface et étaient entraînées par le courant d'eau.

Il ne faut pas déduire de ce qui précède, que le quartz blanc pur est le plus riche, au contraire, j'ai toujours remarqué dans les minerais de la Lucette que ces quartz blancs avaient une richesse nulle, ou presque nulle. Les recherches ont montré que les minerais les plus riches, étaient les quartz imprégnés ou mouchetés de pyrites arsénicales, veinés de métal, et ayant un aspect gris bleuté ; les quartz blancs, les quartzites ont en général donné des teneurs variant de 0 à 5 grammes d'or à la tonne.

Quelques résultats d'analyse donneront au lecteur un aperçu de la richesse en or :

#### 1<sup>re</sup> Classe

Minerais antimonieux, contenant plus de 20 0/0 d'antimoine et peu ou pas d'arsenic :

Or = 32 gr. à la tonne.

» = 50 gr. —

» = 16 gr. —

» = 40 gr. —

» = 20 gr. —

» = 44 gr. —

Cette série d'analyses faites par fusion au creuset, porte sur une partie des différents chantiers alors en activité, ces chantiers produisaient surtout le minerai riche en antimoine, destiné aux fours de fusion pour métal.

#### 2<sup>e</sup> Classe

Minerais très quartzueux, plaquages de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , et traces de mispikel :



Or =	50 gr.	à la tonne.
» =	59 gr.	—
» =	117 gr.	—
» =	56 gr.	—

Ces minerais furent prélevés dans les chantiers ne produisant que le minerai n° 2, destiné au grillage pour fabrication d'oxyde d'antimoine.

### 3<sup>e</sup> Classe

Minerais ne contenant pas ou peu d'antimoine, mais très mouchetés de pyrites arsénicales, aspect gris bleuté :

Or à la tonne =	62 grammes.
—	128 —
—	584 —

Il est évident que ces quartz pyriteux à 584 grammes d'or à la tonne ne sont pas la généralité, mais plutôt une rareté ; les teneurs courantes pour ces minerais sont de 80 à 100 grammes à la tonne, ce qui est déjà magnifique.

En revanche, si certaines parties du filon sont extrêmement riches, d'autres parties contiguës au toit ou au mur, sont formées de grès et de schistes dont la teneur en or est bien souvent négligeable. Il arrive cependant, que des schistes durs, mouchetés ou veinés de pyrite de fer arsénicale, donnent une teneur de 8 à 10 grammes d'or à la tonne. Voici quelques exemples, et résultats d'analyses

Quartz blanc très peu moucheté de pyrite de fer :  
Or à la tonne. . . . 4 gr.

Schistes mélangés de quartz et d'un peu de minerai n° 1.

Or à la tonne. . . . 8 gr.

Schistes provenant du toit du filon.

Or à la tonne. . . . néant.

Grès, quartz blanc, schistes mélangés.

Or à la tonne. . . . néant.

Grès provenant d'une crevasse.

Or à la tonne. . . . 6 gr.

La roche en elle-même est assez dure, mais pas assez toutefois pour que l'exploitation en souffre beaucoup.

Les mines de la Lucette pouvaient produire à l'époque, une moyenne de :

450 tonnes par mois de minerai n° 2 pauvre en antimoine.

250 à 300 tonnes par mois de minerai n° 1 riche en antimoine.

En prenant comme base, une teneur moyenne de 30 grammes par tonne de n° 2, on peut

se rendre compte de la richesse en or de cette partie du sol de la Mayenne.

Nous allons passer rapidement en revue, les différents procédés d'extraction de l'or des minerais, et examiner leur application à ceux qui nous occupent.

D'abord, tous les minerais aurifères n'ont pas les mêmes propriétés et ne sont pas aptes à subir le même traitement chimique ; un minerai sulfureux ne pourra subir les mêmes opérations qu'un autre essentiellement quartzeux.

Comme procédés actuellement connus et donnant les meilleurs résultats, nous avons :

La chloruration ;

La cyanuration ;

L'amalgamation ;

La chloruration, qui est connue, a pour principe, de dissoudre l'or par le chlore à l'état naissant.

Pour des minerais exempts de sulfure, ou en contenant très peu, l'opération se fait bien, mais avec un minerai sulfuré, les pertes en or peuvent devenir énormes. En effet :

La chloruration des minerais se fait dans des appareils en fonte hermétiquement clos. Le chlore est produit au sein même du minerai mouillé et pulvérisé, par du chlorure de chaux et de l'acide sulfurique. La réaction n'est pas sans dégager au contact de l'eau une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui attaque les sulfures (soit d'antimoine ou de fer), donne du gaz sulfhydrique, qui précipite une partie de l'or dissout à l'état de sulfure d'or. Ce sulfure d'or reste parmi le minerai résiduel et constitue une perte sèche d'autant plus grande que le minerai est plus sulfuré. Dans le cas qui nous occupe, nous avons des minerais en général riches en sulfures. Par le concassage et le lavage, nous en enlevons la majeure partie, mais la quantité restante est encore trop forte pour mener à bien la chloruration. Il faut alors avoir recours au grillage des minerais.

Cette partie du traitement présente encore de graves inconvénients, car même en étant bien conduite, elle occasionne des pertes en or très notables.

A première vue, le grillage des minerais d'antimoine ou d'arsenic doit donner un enrichissement en or d'autant plus grand, que la teneur en  $Sb_2S_3$  ou en mispikel est plus forte, l'antimoine se volatilisant en  $Sb_2O_3$ , le soufre en  $SO_2$ , etc., malheureusement en pratique c'est presque toujours le contraire.

Voici quelques résultats des essais de grillage que j'ai fait sur ces minerais :

Minerai primitif :



Antimoine = 37,5 0/0 = en  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  = 52,25 0/0.  
Or à la tonne... 38 gr.

Le même minerai après grillage à la moufle :  
Antimoine = 2,7 0/0 = en  $\text{Sb}^2\text{S}^3$  = 3,76 0/0.  
Or à la tonne... 48 gr.

Au premier abord, on constate un enrichissement de 10 gr. d'or par tonne, mais en tenant compte du sulfure d'antimoine expulsé, l'enrichissement se traduit par une perte de 25 gr. 8 par tonne et finalement de 34,9 0/0 de l'or total.

Avec des minerais moins riches en sulfure, j'ai obtenu les résultats suivants :

Minerai primitif :

Sulfure d'antimoine = 28,35 0/0 ;  
Or à la tonne = 40 gr.

Le même minerai après grillage :

Sulfure d'antimoine = 3,48 0/0 ;  
Or à la tonne = 46 gr.

Ici, la perte subie par tonne de minerai primitif, n'est plus que de 7 grs 2 et de 13,5 0/0 de l'or total.

Enfin, en prenant un minerai très pauvre en sulfure :

Minerai primitif :

Sulfure d'antimoine = 3,73 0/0 ;  
Or à la tonne = 60 gr.

Le même minerai après grillage :

Sulfure d'antimoine = 0,48 0/0 ;  
Or à la tonne = 59 gr.

Ici, il est facile de se rendre compte du meilleur résultat du grillage, la perte n'est plus que de 3 gr. 01 par tonne et de 4,8 0/0 de l'or total.

Il résulte de ces chiffres obtenus, qu'il est absolument indispensable de séparer préalablement et le mieux possible, le sulfure d'antimoine, pour obtenir une perte minime au grillage et pouvoir passer avec succès le minerai enrichi à la chloruration.

Dans le cas des pyrites arsénicales, les pertes sont les mêmes, mais il ne faut pas songer à séparer des quartz le mispikel, puisque c'est ce dernier qui renferme le métal précieux ; pour ces derniers minerais il faut donc abandonner totalement le grillage et par suite la chloruration.

Le procédé qui semblerait s'appliquer avec le plus de chances de succès serait sans contredit la cyanuration, marchant concurremment à l'amalgamation.

En effet, là nous n'avons plus besoin de grillage et par suite nous supprimons une perte assez élevée en or.

L'amalgamation est un procédé assez coûteux qui ne rend pas autant que la cyanuration mais qui, suivi de ce dernier, donnerait je crois un excellent résultat.

J'ai déjà dit que l'or de ces minerais était dans un état de division extrême, or pour que la cyanuration donne un bon rendement, il faut que les pépites soient assez fines pour pouvoir se dissoudre complètement, pendant l'immersion du minerai dans la solution très faible de cyanure de potassium (0,3 à 0,4 0/0 de cyanure). Jen'ai pas fait personnellement ces essais de rendement mais suis persuadé que l'opération bien conduite donnerait bien près de 70 0/0 de rendement accusés par M. Mac Arthur et Forest, inventeurs du procédé.

Les résidus pourraient ensuite être traités par électrolyse, et de cette façon la presque totalité de l'or recueilli.

G. PAUTRAT.

## Imperméabilisation des Tissus

(suite et fin)

**Procédé à l'acétate d'alumine.** — Ce procédé déjà ancien et qui a été repris il y a quelques années semble être le seul qui jusqu'à présent soit digne d'intérêt et susceptible de réelles applications. Il offre en outre l'avantage d'être d'un emploi très facile, sans manipulation ni appareils coûteux, et il est d'un prix de revient sensiblement inférieur à toutes les autres méthodes. Il consiste à imprégner les tissus d'une solution d'acétate d'alumine suffisamment concentrée, qui, par évaporation, laisse sur la fibre un acétate basique insoluble, formant par suite enduit hydrofuge. Certains auteurs admettent même, et le fait n'est pas invraisemblable, que la fibre subirait une modification chimique. Beaucoup de méthodes ont été proposées — relativement à la préparation du bain d'acétate d'alumine, à la durée de l'immersion — Thieux, de Marseille, mélange une solution d'alun et une solution de sous-acétate de plomb, et y laisse les tissus 24 heures. Certains auteurs emploient directement le sel basique, d'autres emploient les sels neutres ou les sels acides, le sel basique insoluble se formant ensuite ultérieurement sur la fibre par évaporation. Alexanderson emploie le sel basique obtenu en neutralisant les sels acides par les carbonates et pour éviter la dissociation spontanée de ce sel basique avant l'immersion des tissus à imperméabiliser, il additionne la



solution d'acide tartrique ou citrique, de sucre, de glycérine ou de sels basiques de fer ou de chrome.

La meilleure manière d'opérer est la suivante :

On prépare une solution d'acétate de plomb, à chaud, à raison de 2 k. 860 d'acétate de plomb p. 100 lit. d'eau chaude et une solution d'alun dans les mêmes proportions. On mélange les 2 solutions à chaud. Il se forme du sulfate de plomb qui se précipite et de l'acétate d'alumine. On laisse reposer, puis on décante le liquide clair, et on l'amène à la concentration voulue (1,7 0/0)

L'imperméabilisation a lieu à la température de 50° C. environ. A cet effet, on plonge les étoffes dans la solution d'acétate d'alumine. Le mieux est de faire usage de la machine à laver, car le passage entre les cylindres favorise le contact intime des tissus avec la solution. Si on emploie le procédé par immersion il faut 2 à 3 heures de contact. On peut aussi faire usage de bacs disposés en série, 2 ou 3, et munis de rouleaux, dans lesquels le tissu passe.

Il faut, pour imperméabiliser 100 mètres d'étoffe par ce procédé, environ 75 à 85 litres d'acétate d'alumine.

L'imprégnation terminée, les étoffes sont portées dans une étuve ou chambre chauffée par un serpentin de vapeur à 45-50° C., dans ces conditions, l'acétate basique se forme, si la température est plus élevée, la réaction va plus loin, et il se forme un oxyde pulvérulent qui n'adhère pas au tissu. On conseille d'ajouter un peu de colle de poisson à la solution d'acétate d'alumine pour aider à l'adhérence de l'acétate basique.

Ce procédé expérimenté dans plusieurs établissements importants a donné de très bons résultats. Néanmoins on lui reproche de modifier la couleur des tissus et de donner une teinte légèrement grisâtre. Cependant nous avons eu l'occasion de voir et d'examiner plusieurs échantillons ainsi imperméabilisés, et ce, sans paraître avoir subi de modification sensible. Notons toutefois qu'il paraît important d'opérer avec des solutions d'acétate d'alumine suffisamment pures, et d'éviter le plus possible la présence du fer et du plomb.

En résumé, beaucoup de procédés ont été proposés pour l'imperméabilisation des tissus, mais deux seulement méritent de retenir l'attention des industriels : d'une part le procédé à la lanoline ou à la suintine, et surtout le procédé à l'acétate d'alumine, qui offre sur le premier l'avantage de coûter moins cher. L'acétate d'alumine vaut actuellement 15 fr. les 100 kilos à 10° B. R. ROBINE ET LENGLEN.

## Les procédés de contact

(SUITE ET FIN)

### D. — Essais avec l'anhydride arsénique

Cette série d'essais fut entreprise dans le but de rechercher si les acides de l'arsenic ont une action catalytique propre, sans qu'on puisse rien attribuer à la présence du fer. L'acide arsénieux, par suite de sa grande volatilité est de suite à éliminer, mais l'acide arsénique quoique également volatil, a pu être utilisé en le retenant par un corps poreux indifférent. La pierre ponce fut choisie, quoique d'après les essais qui suivent elle ne soit pas complètement indifférente.

Des expériences à blanc faites avec de la pierre ponce, en grains de la grosseur d'un pois, lavée au préalable à l'eau régale, donnèrent un rendement de 23 à 24 0/0.

Dans le but d'éliminer complètement le fer, elle fut chauffée dans un courant d'hydrogène et lavée ensuite à l'eau régale. Cette pierre ponce ainsi purifiée, donna encore une transformation de 15 à 20 0/0 de l'SO<sup>3</sup>. Elle fut alors imprégnée d'une solution titrée d'acide arsénique, 7 gr. 1 de pierre ponce absorbèrent ainsi 2 gr. 6 d'As<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Les expériences faites avec ce corps donnèrent un rendement max. de 52 0/0 entre 652° et 681°.

Le professeur Lunge explique l'action de l'acide arsénique en supposant que ce corps se décompose en oxygène et acide arsénieux, lequel en présence d'un excès d'oxygène repasse instantanément à l'état d'acide arsénique.

Le fait que pendant les expériences, aucun départ d'As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> n'a eu lieu, est une démonstration de la réversibilité de la réaction. En effet, pour réduire les 2 gr. 6 d'As<sup>2</sup>O<sup>5</sup> contenus dans la ponce, il eut suffi de 1 gr. 4 d'SO<sup>2</sup>, or il fut employé au moins 10 gr. d'SO<sup>2</sup> pendant l'essai.

Donc en absence de fer et en retranchant l'action de la ponce, qui étant entourée d'une masse vitreuse d'As<sup>2</sup>O<sup>5</sup> devait être assez faible, on constate pour l'acide arsénique une activité assez considérable, mais à une température notablement plus élevée que dans le cas de l'oxyde de fer et de l'arséniate ferrique.

### E. — Essais avec des substances contenant du cuivre

Ces essais furent entrepris dans le but de fixer définitivement l'influence du cuivre. Ce corps a été,



en effet, souvent proposé, à l'état d'oxyde, pour réaliser la réaction  $\text{SO}^2 + \text{O} = \text{SO}^3$ . Lunge et Pollitt (1) ayant fait des expériences avec des résidus de grillage de pyrites cuprifères, avaient également conclu à une influence favorable de cet élément.

Les expériences suivantes démontrent au contraire qu'une addition de cuivre, diminue l'activité de l'oxyde de fer, et cela d'autant plus, que la proportion de Cu, est plus grande.

Les résidus de pyrites d'Agnas Teñidas furent imprégnés avec une solution à 10 0/0 de sulfate de cuivre, et absorbèrent ainsi 0,66 0/0 de Cu.

L'activité de l'oxyde de fer resta la même sensible-ment, à la température de 640° où eurent lieu les expériences.

On employa ensuite pour l'imprégnation une solution concentrée et chaude, on obtint ainsi une teneur en Cu de 5 0/0.

La transformation obtenue resta encore sensible-ment la même.

Pour obtenir une teneur en cuivre plus élevée, on chauffa directement, au rouge blanc, l'oxyde de fer et l'oxyde de cuivre, finement tamisés, d'abord dans la proportion de trois à un, puis à parties égales.

La masse noire et cristalline ainsi obtenue, tenait dans le premier cas 52 0/0 de fer et 20 0/0 de cuivre, et donna une transformation de 60,1 0/0 à 640° dans le cas le plus favorable.

Dans le second cas le produit tenait 35,7 0/0 de fer et 40 0/0 de cuivre, la transformation obtenue fut à 640° et dans le cas le plus favorable, de 59 0/0 de l' $\text{SO}^2$ .

Restait à savoir comment se comporteraient les composés du cuivre, non mélangés de fer.

Le chlorure de cuivre, célèbre par l'emploi qu'il a trouvé dans le procédé Deacon, est de suite à éliminer ici à cause de sa trop grande volatilité.

Un emploi industriel du sulfate de cuivre pur, offre également peu d'espoir. L'oxyde de cuivre, au contraire, déjà préconisé par Wœlher et souvent indiqué depuis, fut mis en expérience.

On employa un oxyde de cuivre, en petits grains, analogue à celui qui sert pour les combustions organiques.

Le rendement maximum fut seulement atteint à 712° et la transformation ne fut que de 50 0/0.

L'oxyde de cuivre est donc dans ce cas, un catalyseur bien inférieur à l'oxyde de fer.

(1) *Loc. cit.*

## F. — Essais avec le verre, la porcelaine et le quartz

### 1. Avec le verre.

Les expériences étant faites dans des tubes en verre d'Iéna, on pouvait supposer que le tube lui-même était actif. Des essais furent faits avec un tube d'abord vide, puis garni de débris du même verre, mais on ne put démontrer la moindre formation d' $\text{SO}^3$ , seul un léger nuage se forma dans les absorbeurs indiquant des traces d'anhydride sulfurique.

### 2. Avec la porcelaine de Berlin

Pour les températures situées au-dessus du point de ramollissement du verre, des tubes de porcelaine furent employés, il était donc nécessaire de déterminer l'influence de ce dernier corps.

Des essais furent faits avec des débris de porcelaine vernissée et non vernissée. A 625°, la transformation fut nulle; à 700°, on put constater une formation d' $\text{SO}^3$ , insignifiante dans le cas de la porcelaine vernissée et atteignant 1 0/0 dans l'autre cas, c'est-à-dire négligeable.

Dans les deux cas, les débris de porcelaine mis en expérience, furent au préalable, chauffés dans un courant d'hydrogène et lavés à l'eau régale bouillante dans le but d'éliminer toutes traces de fer.

### 3. Essais avec la silice.

#### a. Cristal de roche

La silice a été souvent proposée sous forme de sable ou silex, pour effectuer la combinaison de l' $\text{SO}^2$  et de l'O.

On expliquait son action par la présence d'oxyde de fer toujours contenu dans ces matériaux impurs.

Or, des expériences faites avec de l'acide silicique chimiquement pur, montrèrent que ce corps à une action catalytique.

On employa à cet effet un cristal de roche, qui après fusion avec du carbonate de soude, ne donna aucune réaction avec le sulfocyanure. Pour plus de sûreté il fut soumis à la méthode de purification, employée pour la porcelaine.

Le cristal de roche ainsi purifié et à l'état de petits grains, donna une transformation max. de 9,2 0/0, à la température de 700°. Pendant les expériences, les cristaux possédant des coefficients de dilatation variables, suivant les différents axes optiques, éclatèrent avec de petits bruits secs.

#### b. Verre de quartz.

L'action catalytique du cristal de roche pouvant



provenir de sa forme cristalline, des expériences furent faites avec de la silice amorphe. On employa à cet effet le verre de quartz (quartzglass) (1) de la maison Heraeus à Hanau. Cette matière, réduite en petits grains et purifiée comme précédemment, déterminait une transformation de 70/100 de l' $\text{SO}_2$ , à la température de 700°.

Il résulte de là, que l'action catalytique de l'acide silicique, est pratiquement indépendante de sa constitution physique.

On ne peut guère attribuer cette action catalytique à la conductibilité calorifique de ces corps, sans quoi le verre et la porcelaine qui sont analogues à ce point de vue, devraient agir dans le même sens.

A propos de ces expériences, le professeur Lunge fait la remarque que l'impossibilité d'expliquer l'action du quartz par des réactions intermédiaires, semblent confirmer les vues d'Ostwald, lequel en opposition avec Lunge, avait prétendu que ces réactions intermédiaires, étaient dans bien des catalyses impossibles à évoquer.

### CONCLUSIONS

1. La transformation d'un mélange sec, d'acide sulfureux et d'air, en anhydride sulfurique, sous l'influence de l'oxyde de fer, commence vers 400°; croît jusqu'à la température de 625°, où elle atteint un max. de 70/100 de l' $\text{SO}_2$ , et diminue au-delà de cette température.

2. Le fait de sécher les gaz, simplement sur l'acide sulfurique, ou en outre, sur le pentoxyde de phosphore, n'a pas d'influence sur le rendement.

3. Des résidus de grillage de pyrites, additionnés d'arsenic, donnèrent dans le cas le plus favorable un résultat égal à celui obtenu avec l'oxyde de fer pur.

4. Au moyen d'arséniate de fer, préparé par voie humide, on atteint également, à la même température, ce rendement max. de 70/100.

5. L'acide arsénique exempt de fer, montre une activité catalytique, assez grande, dont le max. a lieu vers 675°.

6. Une addition de sulfate ou d'oxyde de cuivre, à l'oxyde de fer, n'a pas d'influence en faible quantité, dans le cas de quantités plus grandes, le rendement baisse notablement. L'oxyde de cuivre pur, a une action encore plus faible.

7. Le verre d'Iéna et la porcelaine de Berlin, ver-

nissée ou non, n'ont d'action appréciable qu'à partir de 700° et complètement négligeable.

8. Le quartz, cristallisé ou amorphe, présente une action très nette, atteignant son max. (100/100) vers 700°.

A. BOILEAU

### AGRICULTURE COLONIALE

## LA CULTURE AU SÉNÉGAL

Depuis quelque temps on parle beaucoup de la possibilité de la culture au Sénégal. Par ci, par là, quelque enthousiaste cherche à parler des efforts que l'on va faire pour rendre le pays producteur et sain, mais à force de voir ce qui n'est pas, il finit par croire que c'est arrivé.

Il ne peut être question de vraie culture, attendu que jusqu'à présent on n'a aucunes données positives permettant de considérer le sol comme réellement fertile, que pendant des périodes assez prolongées il manque d'eau et qu'enfin la main-d'œuvre est détestable. Il reste à effectuer de nombreuses analyses chimiques des terrains en diverses zones et en diverses profondeurs avant de pouvoir dire si oui ou non le pays est fertile.

Ici comme dans tout pays désert, il y a par ci, par là, quelques endroits privilégiés, quelques oasis où l'on arrive à cultiver à peu près ce que l'on désire. Ceci soit parce qu'il y a un peu d'humus, soit parce qu'il y a un peu d'eau douce. Mais l'immense majorité des terrains manque complètement d'eau douce pendant la saison sèche et n'est ou qu'un vilain sable ou qu'une masse d'argile sèche et dure. En creusant à une profondeur qui varie suivant les endroits, mais qui ne laisse pas moins que d'être considérable, on trouve bien de l'eau ou généralement du moins, mais si l'on tient compte des dépenses on verra qu'elles excèdent fortement la recette. Ce n'est pas tant la dépense de travail du creusement qui en somme n'a lieu qu'une fois, mais c'est la main-d'œuvre pour élever l'eau qui est coûteuse et qui coûte en tout cas toujours plus que les quelques légumes ou autres produits que l'on peut en tirer. Quand il s'agit par exemple d'un poste d'administration, c'est-à-dire d'un endroit où l'on a du personnel noir à sa disposition, personnel pour lequel le temps n'a pas très grande valeur, on peut faire élever l'eau par ledit personnel ou bien encore on peut utiliser pour ce du bétail, mais s'il fallait compter la dépense

(1) Quartz fondu dans un creuset d'iridium au moyen du gaz oxyhydrique (Cette fusion commence vers 1700°).



faite et la recette, on verrait combien il est chimérique de songer à de la véritable agriculture. Ce n'est pas exactement le procès de la culture que nous voulons faire, mais nous ne pouvons nous empêcher de dire que comme agriculture le pays n'a pas de valeur et ne peut guère en espérer. Bien entendu nous parlons du Sénégal proprement dit, parce qu'en Guinée, à la côte d'Ivoire et au Dahomey, les conditions sont différentes. Il y a dans l'Afrique occidentale française de nombreuses zones réellement enviables, mais la plus ancienne, la plus connue n'a aucun avenir bien brillant à espérer, si ce n'est au point de vue commercial.

Au Sénégal il y a toutefois une culture qui a réussi et même étonnamment bien. C'est celle de l'arachide. Nous en reparlerons plus loin et nous dirons comment cela a pu se faire. Mais cette culture n'existe que dans quelques zones déterminées, principalement dans le Cayor, le long du chemin de fer de Dakar à Saint-Louis (1).

Si toutefois le Sénégal n'a aucun grand avenir culturel à espérer, il en est tout autrement au point de vue du commerce. La côte du Sénégal, de Saint-Louis à Dakar, commande un trop vaste espace d'intérieur, pour qu'il n'y ait pas lieu d'y espérer une concentration du trafic. Le fleuve, le Sénégal, met en communication avec tant de territoires que forcément il y a là encore bien du commerce susceptible de développement. Maintenant entendons-nous, nous parlons du commerce total. Celui de certains centres, de Saint-Louis, par exemple, pourrait aller en décroissant, mais alors ce serait une ville voisine, Dakar, par exemple, qui pourrait l'emporter. Déjà depuis la création de la voie ferrée de Dakar à Saint-Louis une bonne partie du commerce se fait par les stations le long de la ligne et alors surtout sur le terminus Dakar. Les grands avantages du port de Dakar venant à être de plus en plus reconnus, le port de Saint-Louis perdra certainement de plus en plus.

Même les plus optimistes sont obligés de convenir que les essais agricoles tentés jusqu'ici au Sénégal sont loin d'être concluants. Parler d'employer au

(1) Pour le moment c'est de tous les produits celui qui fait l'objet du commerce le plus important. L'intérêt de l'arachide est que c'est un légumineux qui a la propriété de rendre assimilable l'azote libre de l'air, de telle sorte que le terrain s'enrichit progressivement et qu'il y a moyen de faire ensuite des cultures de substances nécessitant un terrain un peu plus riche. Il existe une roche fort répandue au Sénégal, le latérite ferrugineux, mélange de divers oxydes et carbonates de fer à environ 30 0/0 de métal. Cette roche affleure en beaucoup d'endroits, en d'autres elle est recouverte d'un sol sablonneux qui est assez convenable à la culture de l'arachide.

Sénégal les procédés perfectionnés employés en France ne semble pas devoir amener à des résultats substantiels, car le sol, les plantes, la main-d'œuvre y sont autres. Cependant il existe pas mal de gens qui cherchent à parler de la culture intensive du Sénégal.

On peut multiplier, il est vrai, les études sur les plantes utiles et peu connues qui se rencontrent à l'état indigène au Sénégal, on peut réunir des observations les plus intéressantes sur les plantes qui connues ailleurs ont réussi à s'acclimater et qui auraient des chances à y réussir sur une grande échelle. On peut classer les divers résultats et les mettre à la portée du public, mais rien que tout cela coûtera tout l'argent que l'on aura de disponible et quant à espérer à en tirer profit sur une grande échelle, il n'y faut pas compter.

Nous ne pourrions mieux donner une idée des difficultés de l'agriculture au Sénégal qu'en parlant des conditions du sol et de l'eau. En ce qui concerne le sol, ce qui prédomine c'est le sable qui généralement ou du moins fort souvent est pauvre en éléments nutritifs, ce qui fait qu'il rendrait indispensable de fumer la terre pour qu'elle puisse rapporter. Il est vrai que les noirs ne fument pas l'arachide, mais ainsi que nous l'avons vu et ainsi que nous le reverrons encore, c'est une culture exceptionnelle. Or, les engrais naturels, c'est-à-dire les fumiers d'animaux, ne sont pas des plus faciles à se procurer, surtout à certaines époques. Et quant aux produits de la chimie, tels que phosphates et autres, leur prix sénégalais n'est pas abordable. Et les phosphates naturels du Sénégal ne sont pas assez riches, pour que l'on puisse songer à les exploiter. Là où le sol n'est pas sableux, il y a des terres argileuses qui seraient bonnes si elles n'avaient l'inconvénient de devenir extrêmement dures, partant difficiles ou impossibles à cultiver durant la saison sèche qui occupe une grande partie de l'année. La saison sèche qui, entre parenthèses, est la bonne saison au point de vue de la santé, commence après le 15 octobre et dure jusqu'à mi-juin. C'est vers cette époque que se produisent les premières pluies qui, tout en étant relativement rares, sont très fortes et courtes et précédées de coups de vent appelés tornades. Vers le mois d'avril ces pluies se produisent plus régulièrement ; elles diminuent en septembre et à plus forte raison en octobre. En somme, pendant les deux tiers de l'année les pluies font défaut. Quelquefois, vers la fin et au début de l'année, c'est à peine s'il y a une petite pluie extrêmement fine ne mouillant pour



ainsi dire pas le sol. Quelquefois également il y a des périodes de vent venant de l'est, vent sec au possible et très nuisible à la végétation et auquel on ne pourrait remédier que par l'arrosage. Mais c'est l'eau qui est rare.

L'eau salée ne manque pas et parfois on la retrouve sous l'influence des hautes marées, jusqu'assez loin dans l'intérieur, d'autant plus que le terrain est fort plat. Pendant une bonne partie de l'année, il faut donc chercher à avoir de l'eau, soit en creusant des puits, soit en emmagasinant l'eau des pluies ou des cours d'eau. Dans le voisinage de certains cours d'eau salée, l'eau des puits est parfois saumâtre ; en tout cas sa composition varie constamment. Certains de ces puits et beaucoup même sont assez profonds, aussi la main-d'œuvre pour élever l'eau ne peut-elle être un facteur négligeable. L'établissement de pompes s'impose dans certains endroits, mais leur entretien est coûteux, d'autant plus que les noirs les détraquent en fort peu de temps. Si l'on calculait la dépense de l'élévation de l'eau pour arroser certains terrains, on verrait parfois qu'elle est plus élevée que ce que l'on peut en récolter. Il est vrai que cela peut se faire pour les jardins d'agrément, mais que cela n'irait nullement quand il s'agit de faire une exploitation agricole devant avoir en perspective des bénéfices. Dans tout ce qui se rattache à la question de l'eau, il faut se rappeler que l'arrosage devra forcément consommer plus d'eau que dans les pays ordinaires, attendu que l'eau s'évapore avec une très grande rapidité. Aussi là plus qu'ailleurs est-il nécessaire d'arroser dès l'apparition du jour.

Au moyen des irrigations on pourrait arroser certaines parties du Sénégal, mais il faudrait déjà être à une assez grande distance de la côte pour éviter l'eau salée due aux hautes marées. Mais abstraction faite de tout cela, il y a parfois impossibilité d'établir un système d'irrigation dans les endroits sableux ; ce qu'il faudrait pour ce, ce sont des terrains argileux. De plus, les travaux d'irrigation ne seront pas sans être très coûteux et il s'agirait de voir si, pour ce qu'on a intérêt à espérer en fait de culture au Sénégal, on peut dépenser telle ou telle somme pour l'irrigation.

Le sujet des plantations de coton à faire au Sénégal et au Soudan préoccupe les esprits. Il serait peut-être sage de ne pas parler du coton du Sénégal, mais de se limiter à celui du Soudan.

Dès 1902, mais surtout depuis 1903 et à plus forte raison maintenant, on s'agite beaucoup en France au sujet de la création ou du développement de l'agri-

culture cotonnière dans les colonies françaises. Les grands manufacturiers craignent, d'ailleurs non sans de justes motifs, que les Américains du Nord n'accaparent de plus en plus le coton brut, de manière à faire manufacturer sur place dans leur pays les produits qu'ils revendraient ensuite aux européens. Ils craignent pour leurs intérêts et c'est alors qu'ils se disent, mais nous avons des colonies, essayons donc d'y planter notre coton. Ils examinent et, le croirait-on, ils arrivent à découvrir que de tous les pays il n'y en a aucun qui conviendrait aussi bien à la plantation du coton que le Sénégal et le Soudan. Et les voilà qui partent en guerre. Une association est fondée, des capitaux semblent tout prêts et l'on va voir à planter du coton dans l'Afrique occidentale française. Dame, c'est une tentative qui serait louable, si l'on était un peu moins persuadé qu'il ne peut y avoir qu'un succès merveilleux qui, nous le croyons, sera lent à se montrer, si toutefois il daigne se montrer. Mais même s'il y avait un succès financier, il y a une chose à laquelle messieurs les membres de la nouvelle association cotonnière ne songent pas ou à laquelle ils font peut-être semblant de ne pas songer. Pour que, dans un pays comme le Sénégal, la plantation cotonnière puisse devenir ne serait-ce qu'un demi-succès et intéresser le noir, il faudrait que le noir puisse manufacturer sur place le produit, sinon totalement, du moins en partie. Mais l'égoïsme des manufacturiers (qui en somme est un peu naturel) ne permettrait pas plus aux Sénégalais de faire du coton qu'il ne le permettrait aux étrangers, tels que les Américains.

Les milieux cotonniers ont suggéré au gouvernement général de l'Afrique occidentale française qu'il conviendrait de planter du coton, en d'autres mots ils ont conseillé des dépenses de capitaux dans tel but. Le gouvernement en question ou du moins son chef principal doit savoir que les plantations de coton du Sénégal ne seraient possibles que si l'on créait en même temps une industrie cotonnière locale, mais il est probable qu'il ne peut en parler, car il aurait du coup contre lui tous les gros manufacturiers du coton, sans compter les personnes désintéressées mais mal informées qui s'amusent à préconiser les plantations de coton au Sénégal.

Or, comme on ne « peut » pas donner les conseils qu'il y aurait à donner, il y a bien des probabilités pour que l'entreprise se heurte à des difficultés qui la fassent échouer. D'ailleurs les véritables capitalistes se gardent d'apporter leurs capitaux, car les garanties ne leur semblent pas suffisantes.



Mais comment peut-il se faire que de toutes les colonies françaises, ce soient le Sénégal et le Soudan qui aient été considérés comme étant les plus favorables ? En envisageant la distance on trouve en effet que comme colonie le Sénégal est bien près de la France.

Il a été dit également (voir par exemple un article déjà ancien de Milhe-Pontingen de la *Revue des cultures coloniales*), que la durée prolongée de la saison sèche doit être favorable à la culture du coton, mais on oublie qu'elle est tellement sèche en nombreux endroits qu'il y a manque absolu d'eau. Il est évident que le coton a besoin d'une saison sèche et qu'il mûrit précisément à cause de la saison sèche, mais une plante a beau être un cotonnier, il lui faut tout de même un peu d'eau (1).

On se dit également que dans ce pays l'indigène est de longue date accoutumé à la culture de tel produit ou du moins qu'il est familiarisé avec sa production. Il est accoutumé, c'est vrai, mais il est accoutumé à ne pas faire grand'chose. On a dit également dans les publications officielles, par exemple, dans l'*Annuaire du Sénégal et dépendances*, que des essais faits sur les cotons à longue soie d'Egypte ou des Etats-Unis ont très bien réussi au jardin d'essai de Richard-Toll et à la ferme d'expériences de M'Bambey. Nous croyons savoir qu'il n'en est rien. En tout cas, à l'heure actuelle, les jardins de M'Bambey et de Richard-Toll ont été officiellement supprimés.

On dit également dans les milieux officiels que le cotonnier croît à l'état spontané dans toute la colonie, surtout dans les terrains argileux et sur les bords des marigots, mais le seul fait de trouver un peu de coton par ci, par là et de pouvoir dire qu'on en a reproduit en petite quantité ne veut pas nécessairement dire que l'on peut espérer une production industrielle.

La seule plante économique du Sénégal c'est l'arachide, c'est sa culture qui a donné de bons résultats, aussi c'est celle que l'on devrait ou pourrait garder comme modèle, chaque fois que l'on entend parler de la culture du coton.

Voyons de près à quoi tient son succès. On l'a laissée entièrement entre les mains des noirs. Chaque famille cultive par la seule pensée de savoir, qu'à un moment donné, elle sera toujours à même

(1) Ce n'est pas parce que le cotonnier se plaît mieux dans les terrains légers que dans les sols compacts imprégnés d'humidité, qu'il y a lieu de penser qu'il puisse se passer complètement d'eau.

de vendre son produit. Qu'il y ait de mauvaises récoltes, qu'il y ait les imprévus les plus variés, c'est le noir seul qui en supportera les pertes. L'on se dira, pourtant le nègre est bien un peu fainéant, comment se fait-il qu'il consente à travailler dans ces conditions. Eh bien, c'est la civilisation qui peu à peu a donné à la femme du nègre (du moins à Saint-Louis) le goût d'une certaine espèce de coquetterie, de désirs de tout genre. On ne se douterait pas *a priori* du gouffre qu'est la femme d'un nègre ; en cela elle est bien l'égale de sa collègue, la blanche. Pour satisfaire ses désirs et ses caprices, le nègre travaillera, d'autant plus que le temps n'a pour lui qu'une valeur restreinte. Bien entendu s'il fallait employer le nègre dans une plantation d'arachides appartenant au blanc, s'il fallait lui donner un salaire fixe, alors parfois le travail ne vaudrait pas la dépense et cela n'irait pas. Mais en laissant le nègre cultiver sous sa responsabilité son champ d'arachides et lui achetant le produit au moment de la récolte, on est arrivé à de bons résultats.

Et c'est ainsi que, sans efforts de la part du blanc, sans le moindre mérite de sa part, les marchands français n'ont eu qu'à se présenter pour ramasser le produit qui avait été cultivé aux risques et périls du noir. C'est cet exemple que l'on devra suivre pour le coton ; ce n'est que de cette façon que l'on devra faire de la culture du coton, en stimulant le nègre à produire du coton de la meilleure qualité qu'il lui sera possible d'obtenir, refusant impitoyablement d'acheter et de payer un produit de mauvaise qualité. Il faudra surtout se garder de faire à ses frais des plantations de coton dans lesquelles on emploierait un personnel nègre salarié.

Il a été dit que l'on trouve au Sénégal de grandes étendues de terrains qui conviennent à la culture du coton. Eh bien, à ceux qui demandent si l'on peut cultiver le coton sur une grande échelle, on devra répondre négativement, attendu que jusqu'à présent il est loin d'être démontré que les cultures proprement dites peuvent réussir. Ce n'est pas parce que, par ci, par là, on a réussi à reproduire dans certains districts sur un tout petit espace telle ou telle variété de coton, que l'on peut dire que le coton réussit au Sénégal. On peut avoir eu quelques expériences heureuses, sans que l'on puisse pour cela garantir un succès aux capitaux qui seraient tentés de s'employer à la culture du coton. Dans l'incertitude, rien n'est plus indiqué que de faire précisément ce qui a été fait par l'arachide.

Notons bien, que partout où l'on produit à l'heure



actuelle de l'arachide, on ne produira pas de coton, car la culture du coton est plus pénible que celle de l'arachide. Le coton est bien plus exigeant au point de vue du sol que l'arachide qui au lieu d'appauvrir le sol l'enrichit.

EUG. BUCHERON.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Peut-on préjuger d'après la qualité d'un mazout de la qualité et du rendement en huiles de graissage**, par K. CHARITSCHKOW (*Westnik Shirow. weschtsch.*, 1904, 430).

Les résidus de distillation du naphte de Grosny se caractérisent par une couleur noire, intense et par une plus forte viscosité des résidus de distillation, du naphte de Bakou.

A 50°, le rapport des viscosités est de 12,5 à 5,2. L'auteur avait déjà précédemment mentionné que le naphte de Grosny et autres naphtes similaires sont plus faciles à décolorer par l'acide sulfurique, par suite de la décomposition des substances résineuses. Ceci a déterminé l'auteur à classer dans un groupe à part les naphtes présentant ce caractère et il les désigna sous le nom minéralogique de : « *Caucasite* ». Tous les « *Caucasites* », traités en solution dans de la benzine, par de l'acide sulfurique, perdent leur coloration foncée, deviennent clairs et présentent un dichroïsme vert, qui avant l'épuration avait été masqué par les substances résineuses noires.

Il se pose de ce qui précède la question de savoir si la densité élevée et la grande viscosité de la caucasite ne sont pas dues à la teneur en résines. Les procédés actuellement employés pour la séparation de ces dernières, ne sont pas convenables pour les recherches scientifiques. Par dissolution du naphte et des résidus dans les fuselol ou alcool amylique et précipitation par l'alcool éthylique, toute la résine n'est pas précipitée; la décomposition des résines par l'acide sulfurique, présente l'inconvénient, que lors du traitement ultérieur par un alcali et lavage avec de l'eau; il se produit des émulsions difficiles à résoudre et le naphte ainsi épuré n'est pas toujours complètement soluble dans la benzine. En outre les hydrocarbures phénoliques pourraient être éliminés. C'est pourquoi l'auteur a employé une épuration à l'acide sulfurique à chaud, consistant à ajouter petit à petit de l'acide sulfurique au mazout, chauffé à 70°-80°, jusqu'à ce que les hydrocarbures dégoudronnés présentent une coloration verdâtre. Les résines se séparent sous forme d'un liquide noir, très visqueux et les hydrocarbures surnageants peuvent être facilement décantés. Les lavages ultérieurs à la lessive alcaline et à l'eau ne déterminent pas d'émulsion, si des produits acides réagissants ne se sont point formés.

L'auteur a ainsi épuré un mazout de densité 0,944 à 15°, s'écoulant dans l'appareil Engler en 14 minutes 20 secondes à 50° (viscosité). L'épuration a exigé 30 0/0 d'acide sulfurique et il a obtenu 67,5 0/0 de résine acide ou goudron et 60 0/0 d'une huile brune verdâtre, d'une densité 0,912 à 15° et s'écoulant dans l'appareil Engler en 5 minutes 15 secondes à 50° C. Il résulte que les mazouts de Grosny sont, après épuration par l'acide sulfurique, analogues aux mazouts de Bakou et de plus, que les caractères du naphte de Grosny, c'est-à-dire sa densité et viscosité élevées seraient attribuables à la forte teneur en résines. L'huile obtenue, après séparation de l'huile solaire, se rapproche comme viscosité de l'huile à machines. Ces essais prouvent que le traitement des mazouts par l'acide sulfurique permet de préjuger s'il convient à la fabrication des huiles de graissage. Si on veut faire l'essai pour être fixé sur la valeur d'un mazout pour la fabrication des lubrifiants, alors il faut procéder avec plus de précision et opérer la distillation à la vapeur ou dans le vide. L'auteur estime que l'épuration à l'acide sulfurique à chaud conviendrait également dans l'industrie, lorsqu'il s'agira d'épurer des huiles visqueuses, et lorsqu'on se proposera d'employer les résidus d'acides comme succédanés de l'asphalte.

**Progrès dans la fabrication des charbons artificiels**, par ZELLNER (*Elektrotechn. Ztschr.*, 1904, 999)

Pour la fabrication du carbure de calcium, on utilise actuellement pour raison d'économie, des électrodes faites avec de l'anthracite, mais ces électrodes ne peuvent servir à la fabrication de l'aluminium, par suite des 3 à 5 0/0 de cendres qu'elles forment. On utilise dans ce cas des électrodes en coke de pétrole, qui ne laisse que 0,1 0/0 de cendre. Pour la fabrication des brosses en charbon, on utilise du charbon amorphe transformé en graphite cristallin, par les procédés de Luzi et Acheson. La Acheson et Co utilise la force motrice produite par la chute de Niagara et elle a produit en 1904, 1.200.000 kil. de graphite artificiel. La Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Siemens et Halske, Frères Siemens, Steinmetz, etc., ajoutent différents sels dans la fabrication des charbons pour éclairage.

**Dosage du plomb et de l'antimoine sous forme de sulfures**, par J.-A. MULLER (*Bull. Soc. Chim.*, 1904, 1300).

L'auteur procède de la manière suivante : il recueille sur un filtre taré le précipité produit par l'hydrogène sulfuré à chaud et en solution acide, le lave : 1° avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré; 2° avec de l'alcool à 95°; 3° avec un mélange à parties égales d'alcool à 95°, d'éther et de sulfure de carbone; 4° avec de l'éther absolu. Les filtres doubles sont alors séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et pesés.

**Borate de zinc**, par E. HOLDERMANN  
(*Arch. Pharm.*, 1904, 567)

Le borate basique de zinc est depuis quelque temps fort



employé en thérapeutique. Sa formule est :  $\text{Zn}^3(\text{B}^4\text{O}^7)^2(\text{OH})^2$ . On la prépare en dissolvant 500 gr. de sulfate de zinc dans environ 5 litres d'eau et y ajoutant une solution de 443 gr. 6 de borax et 309 gr. d'une solution à 15 0/0 de lessive de soude et mélangeant bien. Le précipité obtenu est recueilli sur un filtre-presse et lavé à l'eau jusqu'à disparition de la réaction de sulfate, puis séché. La réaction se passe d'après :  $2\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7 \cdot 10\text{H}^2\text{O} + 2\text{NaOH} + 3\text{ZnSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O} = \text{Zn}^3(\text{B}^4\text{O}^7)^2(\text{OH})^2 + 3\text{Na}^2\text{SO}^4 + 17\text{H}^2\text{O}$ .

**Essai au permanganate de potassium du zinc destiné au dosage du manganèse**, par L.-L. de KONINCK (*Rev. Un. des Min.*, 1904, 6).

L'auteur préconise le procédé suivant qu'il préfère au procédé de Ledebur. Il pulvérise soigneusement 2 à 3 gr. d'oxyde de zinc dans un mortier avec 20 à 30 cc. d'eau contenant en solution 0,5 à 1 gr. d'alun de fer pur. Ensuite on y ajoute en mélangeant continuellement de l'acide sulfurique étendu (6 fois normal), jusqu'à dissolution complète, tout en évitant un trop grand excès. Une seule goutte de permanganate en solution doit suffire pour donner à la solution une coloration rose bien nette. Si l'oxyde contient du métal ou du sulfure, alors ces derniers réduisent le sel ferrique à l'état de sel ferreux, qui décolore le permanganate tandis qu'ils ne réagissent pas ou presque pas directement sur le permanganate.

**Sur la régénération du caoutchouc**,  
par CARL OTTO WEBER (*Gummi-Zeitung*, 1904, 187).

L'auteur discute les publications de E. Schulze sur les déchets de caoutchouc et leur traitement. Il trouve les procédés de ce dernier inexacts et irrationnels. De même les indications de Schulze sur la « survulcanisation » seraient absolument erronées. La survulcanisation en présence d'un excès de soufre est absolument impossible, et il ne se produirait qu'une combinaison successive du soufre avec formation de produits de vulcanisation plus durs. Lorsque le soufre est en quantité insuffisante, alors on constate une survulcanisation, correspondant à une perte sensible de soufre déjà combiné. De même les assertions de Schulze sur la fonction de la litharge dans les mélanges de caoutchoucs ne sont pas soutenables, ce que l'auteur confirmera par une communication prochaine.

En partie cela résulte du fait, que les mélanges avec 40 0/0 de caoutchouc et 5,2 0/0 de soufre contiennent après vulcanisation 1,5 0/0 de soufre de vulcanisation, tandis que 0,75 0/0 environ se volatilise, 0,25-0,35 0/0 se trouve sous forme de soufre libre, de sorte qu'au plus 0,4-0,5 0/0 ont pu au plus se combiner avec la grande quantité de litharge en présence.

(Il n'est pas indiqué ce que sont devenus les 2,2 0/0 de soufre qui manquent). Il y a même des sortes de caoutchouc qui ne se laissent pas vulcaniser par un mélange de litharge et de soufre, et qui extraordinairement n'ont pas donné lieu à la formation de sulfure de plomb.

La régénération des déchets de caoutchouc par chauffage

avec des huiles constitue une « sale cuisine » qui ne peut être pratiquée qu'en petit.

Le procédé à l'alcali sous sa forme perfectionnée est le seul qui puisse convenir comme procédé de régénération pour les déchets de qualité supérieure.

**Nouvelle méthode pour la détermination qualitative de la saccharine**, par E.-V. MAHLER (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 3, 32).

La réaction de Schmidt pour la détermination qualitative de la saccharine est fondée sur la substitution d'un groupe hydroxyle à un groupe sulfoné par fusion avec un alcali avec formation de salicylate de potassium, qui comme dérivé phénolique donne avec le perchlorure de fer une coloration violette. Cette réaction en apparence simple, présente en réalité des difficultés d'ordre technique, puisque la fusion avec l'alcali doit se faire à une température rigoureusement déterminée et constante, dans un creuset en argent ; la moindre surchauffe diminuant le rendement en salicylate. En outre, en cas de présence d'acide salicylique dans le produit à analyser, il faut modifier le mode opératoire.

La méthode ci-dessous pour la détermination qualitative de la saccharine n'est pas inférieure comme sensibilité à celle de Schmidt, tout en évitant les inconvénients précités, la détermination de la saccharine est fondée sur la propriété du sodium (ou du potassium), de former par fusion avec des composés organiques contenant du soufre du sulfure de sodium ou de potassium. La présence des sulfures est facile à caractériser au moyen du nitroprussiate de sodium ( $2\text{Na}, \text{Fe}(\text{CAzH})_5\text{AzO}$ ). Pour cela on évapore une solution éthérée de substance à analyser ; et introduit le résidu sec dans un petit tube fermé à une de ses extrémités, et contenant un petit morceau de sodium métallique (ou de potassium). Le petit tube est chauffé ce qui provoque l'inflammation et la carbonisation de la substance ; le petit tube encore chaud est introduit dans un becherglass avec une solution récente de nitroprussiate de sodium et la coloration violette qui se développe alors caractérise nettement la saccharine, puisqu'il n'y a pas d'autre combinaison de soufre dans la solution.

**Recherche de l'acide sulfureux dans les produits de charcuterie**, par D<sup>r</sup> H. STRAUSS (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 3, p. 33).

Dans la recherche de l'acide sulfureux (provenant des sels de conserve), dans les produits de charcuterie, l'auteur a obtenu dans quelques cas une réaction nette en traitant le produit à examiner par du zinc et de l'acide chlorhydrique et soumettant à l'action des gaz développés une bande de papier à l'acétate de plomb, qui a accusé une coloration brune caractéristique, tandis que dans le même cas la réaction par traitement par l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique et essai ultérieur au papier à l'iodate de potassium a été négative, l'auteur attribue l'observation ci-dessus à la présence de l'ail dans le saucisson essayé et



que par la réduction des principes contenus par le zinc et l'acide chlorhydrique il se développe de l'hydrogène sulfuré, ce qui explique que dans le premier cas la réaction est positive et dans le second cas négative.

Il y a donc lieu d'accorder la préférence à la seconde réaction, surtout ne pas manquer de la faire lorsque la première a donné un résultat positif.

**Détermination des impuretés dans le pétrole brut de Boryslaw**, par MARYAN WIELEZYNSKY, ingénieur-chimiste (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 7, p. 77).

On sait que l'huile de Boryslaw par suite de sa forte teneur en paraffine, retient avidement de l'eau et de la boue et que ce n'est que par un traitement prolongé à la vapeur, entraînant de fortes pertes de benzine, qu'on arrive à l'obtenir pure. Pour les livraisons de brut aussi bien que pour le contrôle de la fabrication, il faut déterminer la teneur en impuretés. Cette détermination se fait en général aujourd'hui par le procédé à la benzine, consistant à mélanger volumes égaux d'huile et de benzine et d'abandonner au repos pendant 24 heures dans un vase gradué, à la température de 45°-50° C. dans un bain d'air ou dans un bain marie. Les impuretés sont alors en général déterminées directement en volume par simple lecture, en considérant l'émulsion brune séparée comme contenant moitié d'huile brute. On a reproché à cette méthode que la benzine entraîne de l'huile brute des résines, qui ne peuvent être considérées comme impuretés, de plus à la température du bain d'air ou du bain-marie une partie de l'eau contenue est entraînée par les vapeurs de benzine, ce qui est la cause de résultats trop bas. Pour confirmer la valeur de cette deuxième observation, l'auteur a appliqué pour la séparation du précipité la force centrifuge, ainsi que le docteur Schrötter l'a fait à Campina pour l'essai des huiles brutes.

Après une rotation pendant 5 à 10 minutes le volume du précipité déposé dans le tube calibré n'a pas augmenté et il est arrivé même que le volume de la couche émulsionnée a été réduite au minimum.

L'auteur a obtenu les résultats suivants pour les deux méthodes :

	Procédé à la	
	Benzine	Turbine
1 <sup>er</sup> essai . . . . .	0,4 0/0 . . . . .	1,0 0/0
2 <sup>e</sup> » . . . . .	0,3 0/0 . . . . .	0,7 0/0
3 <sup>e</sup> » . . . . .	0,6 0/0 . . . . .	1,3 0/0
4 <sup>e</sup> » . . . . .	0,4 0/0 . . . . .	1,2 0/0
5 <sup>e</sup> » . . . . .	2,3 0/0 . . . . .	2,7 0/0
6 <sup>e</sup> » . . . . .	6,1 0/0 . . . . .	6,0 0/0
7 <sup>e</sup> » . . . . .	3,4 0/0 . . . . .	5,4 0/0
8 <sup>e</sup> » . . . . .	9,1 0/0 . . . . .	10,4 0/0

Les quatre premiers essais ont été effectués sur des produits de l'usine, les suivants l'ont été sur des mélanges artificiels d'huiles brutes avec de l'eau. C'est ainsi que l'auteur a prouvé que le procédé à la benzine ne donnait pas de résultats conformes avec la réalité, tandis que le second procédé peut être considéré comme irréprochable ;

de plus ce dernier mode opératoire a l'avantage d'être très rapide, ce qui est très important pour le contrôle de fabrication et surtout pour la réception de l'huile brute aux pipe-lines de Boryslaw.

Les turbines à 2-3.000 tours par minute et les petits vases de 25 cc. nécessaires pour cet essai sont fournis par la maison Alois Kreidel à Prague.

**Préparation de cadmium métallique**, par Dr CARL GOLDSCHMIDT (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 7, p. 79).

De même que le zinc précipite des solutions de sels de cadmium solubles, de même on peut précipiter ce métal de ses composés solubles au moyen d'aluminium, en présence d'une trace de nitrate de chrome.

**Préparation de collodion élastique**, par J. LORENZEN (*Pharm. Ztg.*, 1905, 20).

Dissoudre 5 p. de térébenthine dans 10 p. d'alcool éthéré, filtrer et ajouter à un mélange de 94 p. de collodion et 4 p. d'huile de ricin.

**Soufre en fleur et soufre sublimé**, par DOMERGUE (*Journ. Pharm. Chim.*, 1904, 493).

On désigne dans les ouvrages indifféremment sous ces deux noms le produit qu'on obtient dans les chambres de raffinage par la condensation des vapeurs de soufre. En ce qui concerne les propriétés caractéristiques de ce produit, on constate des différences sensibles. D'après les essais de l'auteur et à l'appui de la théorie proposée il résulte ce qui suit :

Il faut désigner sous le nom de *fleur* les produits des chambres contenant au moins 33 0/0 d'insoluble dans le sulfure de carbone au moment de leur production.

La désignation de *soufre sublimé* serait alors réservée à tous les autres produits des chambres de condensation, sauf pour le soufre cristallisé.

La teneur en *fleur* devrait alors se déterminer en sel basant sur ce fait que la *fleur pure* contient 33 0/0 d'insoluble, c'est-à-dire qu'un *soufre sublimé* du commerce contenant 30 0/0 d'insoluble serait en réalité constitué par 90 0/0 de *fleur*; un *sublimé* du commerce à 15 0/0 d'insoluble, 45 0/0 de *fleur*, etc.

Il en résulte que la valeur des soufres sublimés du commerce est d'autant plus grande que leur teneur en soufre insoluble est plus élevée.

**Fabrication du « faktis » noir** (*India Rubber World*, 1904, 71).

L'industrie du caoutchouc des Etats-Unis, consomme une quantité importante de *corn oil-faktis* ou *faktis-noir* dont la préparation est très simple.

On chauffe à 470° F. (243° C.), 49 livres anglaises de corn-oil (huile de maïs), et en agitant introduit 20,25 livres anglaises de soufre fondu ce qui provoque la réaction immédiate avec formation de mousse abondante; la réaction terminée, on soutire le produit et l'abandonne au refroidissement.



Par suite de la formation d'hydrogène sulfuré il y a une perte de 2 0/0 environ. Le prix de revient, comprenant le gaz employé pour le chauffage de l'huile, et la main-d'œuvre, est de 0,0328 cts. par livre anglaise.

**De l'emploi de l'acide formique en teinture et en impression,** par S. KAPFF (*Färbertg.*, 1904. 357).

La fabrique de nitrite de Kopenhagen produit actuellement de l'acide formique à 65 marks (81 fr. 25) les 100 kg., ce qui en rend l'emploi possible en teinture et en impression. Son emploi avec les colorants acides a été étudié plus spécialement pour les tissus mi-laine, par Green et Steven. L'acide formique peut également être avantageusement employé pour la laine pure et cela dans tous les cas où pour obtenir des nuances bien unies, on remplace l'acide sulfurique par de l'acide acétique ou de l'acétate d'ammonium, ainsi que lorsqu'on emploie des couleurs d'alizarine sur mordant de chrome, l'acide formique présente aussi certains avantages sur l'acide sulfurique et l'acide acétique, dans les cas où on cherche à obtenir des effets en double nuance sur tissus laine et soie. Toutefois l'acide formique sera surtout employé comme réducteur dans le mordantage de la laine au bichromate; par l'emploi de 1 1/2 0/0 de bichromate (1 mol.) et 1 1/2 0/0 d'acide formique (3 mol.), le bain de mordantage est épuisé jusqu'à l'impidité de l'eau par une ébullition pendant 1/2 heure et la laine est suffisamment mordancée même pour les couleurs foncées et cela avec le mordant entièrement réduit à l'état d'oxyde de chrome.

Les couleurs obtenues avec ce mordant sont très nettes et en rien inférieures comme solidité à celles obtenues au chrome-tartre, etc.

Dans la teinture du coton, l'acide formique peut être utilisé pour obtenir un toucher cassant, ainsi que pour la soie pour laquelle ce qui a été dit pour la laine est applicable.

Dans l'impression des indiennes il trouve un emploi comme dissolvant pour les couleurs en tannin et donne des nuances plus claires que l'acide acétique. L'emploi de formiate de chrome présente des avantages incontestables dans l'impression des tissus en place de l'acétate de chrome. Par contre il ne convient pas pour le mordantage ou chromage ultérieur de la laine; de même le formiate d'alumine, qui ne peut également convenir à la teinture en un bain des couleurs d'alizarine sur coton (v. le brevet allemand 133719, de Hœchster Farbwerke), par contre utilisable pour le rouge turc ordinaire.

Le formiate d'alumine a été également apprécié dans l'impression à l'alizarine. Ce composé est également avantageux dans l'imperméabilisation des tissus. Le formiate de fer est à préférer à l'acétate de fer pour le lilas d'alizarine. Par suite de ses propriétés antiseptiques l'acide formique trouve également un emploi pour la conservation des épaississants et des apprêts; 5 gr. d'acide formique suffisent pour 1 l. d'empois d'amidon. Un avantage sensible de l'acide formique sur l'acide acétique réside encore

dans l'absence d'odeur empyreumatique désagréable imprégnant les tissus traités.

**Essais des vernis d'huile de lin, d'après les conditions du Ministère de la marine de Russie,** par LEO V. SCHMUELLING (*Chem. Zeit.*, 1903, n° 5).

Le Ministère de la marine russe prescrit les conditions suivantes au vernis d'huile de lin qui lui est fourni :

**1° Caractères extérieurs.**

a) Couleur. — La coloration peut varier du jaune clair au brun-foncé.

b) Transparence. — La transparence du produit livré doit être absolue; toutefois il est admis qu'un vernis transparent à la livraison, présente au bout d'un certain temps un léger trouble, se déposant difficilement, constitué par des savons de plomb et de manganèse et sans influence sur la qualité du vernis.

**2° Essais pratiques.**

a) On étale le vernis sur une plaque de verre, en couche mince, et sèche à 13°-15° Réaumur. Un vernis foncé doit être complètement sec au bout de 12 heures au plus, un vernis clair au bout de 20 heures, formant une pellicule qui ne colle pas, qui soit brillante et élastique.

b) La durabilité est déterminée par séchage à l'étuve, pendant 24 heures à 100° C. La pellicule obtenue doit, étant grattée au couteau ne pas se déchirer, mais s'enlever en copeaux.

c) Le vernis additionné de blanc de zinc ou de blanc de céruse, ne doit que faiblement foncer la couleur blanche.

d) On délaie 20 p. de blanc de zinc dans 25 p. de vernis et peint une planchette. La couche doit être sèche en 8 à 9 heures.

e) Une addition d'huile de poisson est reconnue par l'odeur, surtout lorsqu'on chauffe le vernis ou simplement en le frottant entre les doigts. Semblable addition rend le vernis poisseux et en retarde la dessiccation.

**3° Essais chimiques.**

a) La densité à 15°, ne doit pas être supérieure à 0.941.

b) La présence d'huiles minérales, de résine et de térébenthine, est caractérisée par la saponification avec une lessive alcoolique, par chauffage au réfrigérant ascendant. Si le vernis est pur, alors en ajoutant 2 à 3 p. d'eau, on obtient une solution complètement limpide. Les substances résineuses peuvent également être recherchées au moyen du polarimètre. Dans les cas douteux, on distille le vernis à la vapeur et trouve dans le distillat de la benzine, de l'essence de térébenthine et autres composés volatils.

c) La présence d'une forte quantité de colophane ne peut être considérée comme utile; toutefois on peut admettre de petites quantités, puisque beaucoup de vernis sont préparés avec des savons de résine. Comme il n'y a pas de méthode certaine pour déterminer de petites quantités de colophane dans le vernis, alors il faut se borner à estimer l'indice d'acide, qui ne doit pas excéder 8. Pour cela on dissout 10 gr. de substance dans 50 cc. d'alcool neutralisé, en



chauffant et titre avec une lessive de potasse décinormale, en présence de phénophtaline.

d) La teneur en cendres, après combustion et calcination du résidu, ne doit pas excéder 0,75 0/0.

#### Raffinage de l'huile de coton, par Dr H. KRUMMEL (Chem. Zeit., 1904, n° 11).

L'huile de coton brute constitue un liquide rouge-brun, souvent noir, d'un goût amer et rance, qui outre des débris de graisses en suspension, ne peut, même par un repos prolongé, se clarifier. Il faut donc d'une part, enlever à l'huile la couleur foncée en solution, d'autre part, sa rancidité, c'est-à-dire l'acide oléique libre provenant de phénomènes de décomposition ou d'altération. C'est la soude caustique qui paraît être l'agent le plus actif pour atteindre ce but, et c'est sous forme d'une lessive à 45° B. qu'il convient de l'employer.

La quantité de soude nécessaire au raffinage est déterminée approximativement par un essai préalable, par titrage d'une prise d'essai de l'huile, en solution dans de l'alcool et de l'éther au moyen d'une solution décinormale de soude, en présence de phénophtaline et on effectue ensuite un essai de raffinage en petit, en ajoutant à un échantillon d'huile la quantité correspondante de lessive de soude, agitant énergiquement et chauffant légèrement. Si l'huile surnageant le précipité, filtrée, ne présente pas encore la couleur jaune d'or désirée, alors il faut augmenter la quantité de soude employée. Pour chaque huile à raffiner, un essai préalable est nécessaire.

Le processus du raffinage comporte au moment de la séparation du colorant, la précipitation du savon resté jusque-là en solution.

Le savon « casse », et c'est le signe de la fin de la réaction.

La quantité de lessive de soude déterminée au laboratoire, est introduite en pluie fine dans les bacs quadrangulaires en fer, où se trouve l'huile à raffiner par quantités de 10.000 kil.

L'huile ne doit pas présenter une température inférieure à 20° C., sans quoi il se produit facilement des séparations de stéarine.

Toutefois, il ne faut pas que la température de l'huile, pas plus que celle de la lessive ne soient supérieures à 20° au moment du mélange, sans quoi il se produit une saponification de l'huile non décomposée. L'huile est continuellement agitée par un courant d'air insufflé par la partie inférieure, mode d'agitation préférable à l'emploi d'agitateurs mécaniques. Le raffinage terminé, on chauffe à 40°, puis à 50° et 60°, en continuant l'agitation, jusqu'à ce que le savon, qui apparaît noir, ayant englobé la matière colorante, se sépare en grands feuillets, qui par repos se précipitent rapidement. Il faut que l'huile s'échauffe au moins à 50°, pour que le savon s'agglomère suffisamment pour bien se séparer dans le fond du bac.

D'autre part, il faut évidemment éviter tout chauffage inutile, qui déterminerait des déchets et agirait défavora-

blement sur le goût de l'huile. Pour les huiles de qualité moyenne, une température de 52° à 53° est suffisante. Si après l'opération, l'huile paraissait encore trop foncée, alors on peut encore ajouter de la lessive, mais il faut autant que possible l'éviter, car dans cette phase de l'opération, la lessive n'agit que faiblement sur la couleur et par contre saponifie de notables quantités d'huile. Alors l'huile claire, qui surnage le dépôt est décantée dans un autre bac également pourvu d'un serpent de chauffage, et la laver avec 10 0/0 d'eau environ, à la température de 40° à 50° pour enlever le reste du savon en suspension. L'eau est introduite en pluie fine et le tout mélangé avec un agitateur mécanique. On soutire alors l'eau séparée dans le fond du bac, en forme d'entonnoir et s'il y a lieu on renouvelle le lavage. Lorsque toute l'eau est soutirée, on chauffe l'huile à 60° et l'y maintient pendant plusieurs heures, tout en l'agitant. Les dernières traces d'eau contenue, sont chassées en insufflant énergiquement de l'air à travers l'huile chaude.

Enfin on passe s'il y a lieu l'huile au filtre-pressé et l'opération est alors terminée. Le chauffage de l'huile par insufflation directe de la vapeur comme cela se pratique en Angleterre, est absolument à éviter, car l'huile est ainsi toujours un peu décomposée, et d'autre part, la formation d'émulsions, très difficile à résoudre, est favorisée.

Les huiles à forte teneur en acide oléique, sont préparées pour le raffinage proprement dit, par un lavage préalable avec une solution à 10 0/0 de carbonate de sodium, qui neutralise la majeure partie des acides libres. Le savon ainsi formé, présente par suite du dégagement d'acide carbonique, une consistance mousseuse et monte à la surface d'où il peut être enlevé. Si on traitait semblables huiles directement à la lessive de soude, il y a toujours, par suite de la grande quantité de savon formé, production d'émulsions. Les résidus de raffinage, c'est-à-dire les savons noirs (soap stock) sont transformés par les procédés connus en acide oléique.

Le procédé ci-dessus a été apprécié par une expérience de plusieurs années et exclut tout échec, à moins que l'huile ne soit de qualité absolument inférieure.

#### Distinction du coton du lin, par ALOIS HERZOG (Ztschr. Farben-u. Textilchemie, 1905, 11).

Sur le tissu à essayer on prélève un fragment de 4 cmq. environ et après en avoir retiré le liseré, on le plonge dans une solution tiède et alcoolique de cyanine et lorsque la matière colorante a été absorbée par la fibre, on rince dans l'eau et traite par de l'acide sulfurique étendu. Ce dernier décolore complètement le coton, tandis que le lin conserve encore une coloration bleue très nette. Si l'échantillon rincé est alors plongé dans de l'ammoniaque, la coloration du lin est encore considérablement renforcée.

#### De l'emploi du tannin pour le dosage de l'alumine, par ROBERT E. DIVINE (Journ. Soc. Chem. Ind., 1905, 11).

Dans l'analyse des argiles, la filtration de l'alumine et



son lavage pour en retirer les chlorures présentent de grandes difficultés. L'auteur a constaté que dans ces cas le tannin peut rendre de sérieux services. Si à une solution contenant 0 gr. 1 d'alumine on ajoute 2 cc. d'une solution à 2,5 0/0 de tannin, puis un léger excès d'ammoniaque et qu'on fasse bouillir la solution jusqu'à disparition de l'odeur ammoniacale, alors l'alumine est précipitée sous une forme permettant de la filtrer facilement à la trompe, et qu'on peut complètement par lavage débarrasser du chlore contenu.

**Détermination de la substance grasse dans le beurre,** par A. Hesse (*Ztschr. Unters. Nahrungs-u. Genussm.*, 1904, 673).

La matière grasse peut être déterminée rapidement et exactement d'après le procédé de Gottlieb, de la manière suivante : on pèse 1 gr. 5 à 2 gr. de beurre à essayer, dans une nacelle obtenue en fendant par moitié un tube en verre mince, de 3 cc. de longueur environ, puis introduit le tout dans un cylindre à agitation de Gottlieb. On fond la prise d'essai par addition de 8 cc. d'eau chaude ou en chauffant légèrement, puis ajoute 1 cc. d'ammoniaque et 10 cc. d'alcool, afin de dissoudre les substances albuminoïdes. Après refroidissement du mélange on l'agite avec 25 cc. d'éther sulfurique et ensuite avec 25 cc. d'éther de pétrole, décante après clarification la solution grasse dans un vase taré, puis lave le résidu une fois avec 50 cc. d'éther en décantant la couche claire dans le vase taré et recommence un dernier lavage avec 50 cc. d'un mélange en parties égales d'éthers sulfuriques et de pétrole. La couche étherée est jointe après décantation au contenu du vase taré et après évaporation du dissolvant et dessiccation de la substance grasse, cette dernière est pesée.

**L'industrie chimique du bois,** par PRECHT (*Ztschr. Ver. d. Ing.* 1904, 1584).

L'auteur examine tout d'abord les principaux constituants du bois (les principaux sont la cellulose et la lignine) et à la fabrication plus spéciale de la cellulose. En Allemagne 60 à 70 usines produisent de la cellulose au sulfite. La production allemande est plus grande que la consommation, aussi une partie est-elle exportée. La cellulose est surtout destinée à la fabrication du papier. La nitrocellulose est transformée en poudre sans fumée par traitement par l'éther acétique; ces derniers temps on l'utilise à la fabrication de la soie artificielle. Le bois acquiert une plus-value considérable par le traitement chimique. Si pour 1 cc. de bois en forêt on compte 3 marks (1 mark = 1 fr. 25); la valeur de ce bois sous forme de cellulose sera de 30 marks et si cette dernière est transformée en soie artificielle alors la valeur du bois est portée à 3.000 à 5.000 marks suivant la qualité de la soie obtenue. L'auteur traite ensuite des produits de la distillation sèche.

Le bois séché à l'air et contenant environ 12 0/0 d'humidité, fournit 40 à 50 0/0 d'acide pyroligneux, contenant environ 10 0/0 d'acide acétique et 2 0/0 d'alcool méthy-

lique. En Allemagne il est produit pour 5 à 6 millions de marks d'acide acétique cristallisable. L'alcool méthylique est employé dans les fabriques de matières colorantes et pour la production de formaldéhyde.

Les produits de la distillation sèche du bois doivent être importés en Allemagne en majeure partie; ainsi il est importé annuellement pour 6 millions de marks d'alcool méthylique.

**Les réactions se produisant lors de la détermination de l'indice d'iode,** par Dr F. H. van LEENT (*Chem. Weekblad*, d'après *Zeitschrift für anal. Chem.*, 1904, 11).

L'auteur arrive par ses essais et ses observations aux conclusions suivantes :

1° Les constituants actifs des solutions de von Hübl, Ephraïm et Wijs sont le monochlorure d'iode et l'acide hypoiodéux; tous les deux absorbés par addition, donc équivalents au point de vue iodométrique;

2° Ces produits d'addition ne subissent aucune modification, soit par séparation ou par action de l'acide chlorhydrique;

3° L'acide chlorhydrique prenant naissance dans la détermination de l'indice d'iode provient de la décomposition hydrolytique du monochlorure d'iode et de l'addition de l'acide hypoiodéux;

4° Il ne se produit pas de substitution d'hydrogène par un halogène;

5° L'indice d'iode est une mesure de la teneur des corps gras en composés non saturés;

6° Pour la détermination de l'indice d'iode l'auteur accorde la préférence à la solution de Wijs, soit une solution de monochlorure d'iode dans de l'acide acétique à 99 0/0.

**Moyen de reconnaître la soie artificielle dans les tissus de soie** (*M. T.*, 1905, n° 1, p. 5).

Exposer le tissu mercerisé ou non à une chaleur sèche de 200° pendant 10 minutes.

Ce traitement réduit la soie artificielle en miettes, tandis que le coton, la laine ou la vraie soie n'en éprouvent aucun changement. Si l'échantillon traité est après refroidissement bien frotté, la soie artificielle disparaîtra en poussière et la quantité de celle-ci en présence peut être déterminée par pesée avant et après traitement.

N. CH.





## DEUXIÈME PARTIE

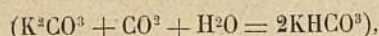
## BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE (1)

**Procédé pour la fabrication de l'acide carbonique**

Par MM. E.-A. BEHRENS et G. BEHRENS [343.903].

Pour la fabrication industrielle de l'acide carbonique ( $\text{CO}^2$ ) — abstraction faite de l'acide carbonique naturel — on a employé jusqu'ici deux procédés. Ou bien l'acide carbonique est obtenu en calcinant le carbonate de chaux, qui est dissocié en  $\text{CaO} + \text{CO}^2$  ou bien, par la combustion du coke.

La présente invention concerne une amélioration de ce dernier procédé. Jusqu'à présent, on l'a exécuté de la manière suivante : le coke est brûlé au-dessous d'une chaudière à vapeur et les gaz de la combustion, chargés de  $\text{CO}^2$ , sont conduits dans une solution contenant environ 15 0/0 de  $\text{K}^2\text{CO}^3$ . L'acide carbonique est absorbé en formant du  $\text{KHCO}^3$  :



tandis que l'azote s'échappe. La vapeur, produite dans la chaudière à vapeur, est employée au chauffage de la solution de  $\text{KHCO}^3$ , afin d'effectuer, par la dissociation hydrique de ce sel, la séparation du  $\text{CO}^2$ . En outre une seconde chaudière à vapeur est nécessaire pour le fonctionnement d'une pompe à compression, destinée à la liquéfaction de l'acide carbonique. Pour le procédé en question, il est ainsi nécessaire de refroidir alternativement la solution saline pour faire l'absorption de l'acide carbonique, et de la réchauffer pour en faire dégager le  $\text{CO}^2$ . Il est évident que par suite de la grande chaleur spécifique de la solution saline, une quantité considérable de chaleur est nécessaire pour opérer ce refroidissement et chauffage alternatifs, et en effet, toute la chaleur de combustion du coke brûlé au-dessous de l'une des chaudières à vapeur est employé à cet effet, de sorte que pour la compression du  $\text{CO}^2$ , il faut une seconde chaudière à vapeur. La grande quantité de charbon consommé à cet usage repré-

sente un désavantage essentiel de ce procédé. Un autre désavantage se trouve dans la proportion minime de  $\text{CO}^2$  contenue dans les gaz de combustion, ce qui est une conséquence du fait que le coke ne se transforme complètement en  $\text{CO}^2$  qu'à la condition que sa combustion se fasse dans un grand excès d'air, dont il faut au moins le double de la quantité théorique. Le volume considérable des gaz de combustion demande aussi des appareils de dimensions fort considérables pour l'absorption du  $\text{CO}^2$  par la solution de  $\text{K}^2\text{CO}^3$  et pour le dégagement du  $\text{CO}^2$ . Ces désavantages peuvent être évités en ne brûlant pas directement le coke dans un excès d'air, mais bien en l'employant d'abord à produire du gaz à l'eau, ou du gaz de générateur (ou gaz produit par aspiration), en conduisant à travers le coke incandescent de la vapeur d'eau ou un mélange de vapeur d'eau et d'air ( $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}^2$ ) et en brûlant ensuite le gaz ainsi obtenu. Comme la quantité d'air nécessaire à la combustion du gaz ne dépasse pas la quantité théorique ( $\text{CO} + \text{H}^2 + \text{O}^2 = \text{CO}^2 + \text{H}_2\text{O}$ ), il en résulte qu'après la condensation de l'eau, les gaz de combustion ( $\text{CO} + \text{H}$ ) doivent contenir une proportion élevée de  $\text{CO}^2$ . En effet, la proportion d'acide carbonique contenue dans les gaz de combustion obtenus d'après cette méthode, est presque le double de celle contenue dans les gaz de combustion produits par la première méthode décrite ci-dessus, c'est-à-dire par la combustion directe du coke dans un excès d'air. En employant la dernière méthode, les dimensions des appareils d'absorption et de dégagement du  $\text{CO}^2$  peuvent être réduites à peu près de moitié. On peut aussi éviter complètement le chauffage et le refroidissement alternatifs de la solution saline, ce qui exige une grande quantité de combustible, en tenant la température de la solution saline, d'une manière permanente, au degré correspondant à la température de décomposition du  $\text{KHCO}^3$ . Dans ce cas, l'absorption du  $\text{CO}^2$  est faite en comprimant les gaz de combustion et en les faisant passer dans la solution saline, qui, elle-même, est maintenue sous

(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.



une certaine pression. Car, d'après la loi de Le Chatelier, un sel se trouvant en dissolution passe, en élevant la pression, à un état représentant une diminution de volume, de sorte que, puisque, d'après la loi d'Avogadro qui est valable aussi pour des solutions, 1 molécule = 1 volume, un sel dissocié en plusieurs molécules se transforme, sous l'influence de la pression, en molécules simples non dissociées. Pour le système  $2\text{KHCO}_3 \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 3$  molécules, il y aura, par conséquent, sous pression, absorption de  $\text{CO}_2$  et sous une pression affaiblie, dégagement de  $\text{CO}_2$ .

L'exécution pratique du procédé peut être faite, pour un travail continu, de la manière suivante : la chaudière d'absorption, qui n'est pas complètement remplie avec la solution saline chauffée à une certaine température est munie en haut et en bas de deux ouvertures. Les gaz de combustion sont introduits sous pression par l'ouverture inférieure et abandonnent leur teneur en  $\text{CO}_2$  à la solution saline, tandis que l'azote s'échappe sous pression par l'ouverture du haut. La solution saline s'écoule d'une façon continue par l'autre ouverture du bas et abandonne immédiatement, par suite de l'amoinissement de la pression, son contenu en  $\text{CO}_2$  qui passe au compresseur. L'autre ouverture du haut sert au refoulement de la solution saline qui a abandonné l'acide carbonique, de sorte que la solution saline parcourt un cycle formé. La force mécanique nécessaire à la compression des gaz de la combustion et du  $\text{CO}_2$  est obtenue au prix le plus réduit et de la manière la plus pratique, en opérant la combustion du gaz à l'eau ou du gaz de générateur (gaz produit par aspiration) non pas directement dans une chambre, mais préalablement dans le cylindre d'un moteur à gaz. L'expérience a prouvé qu'on obtient, par la combustion de ces gaz dans un moteur, presque autant de force motrice que celle nécessitée pour traiter les gaz de combustion (en l'occurrence les gaz de décharge) en vue de l'obtention de l'acide carbonique liquide. La chaleur des gaz de décharge peut être employée pour maintenir à un degré constant la température de la solution saline.

La consommation de charbon est donc limitée à un minimum dans le présent procédé de fabrication du  $\text{CO}_2$ . En outre, l'encombrement de l'installation est réduit considérablement par rapport aux installations actuelles.

### Filtrage et la filature des collodions et des solutions de cellulose

Par DESMARAIS, MORANE et DENIS [342.655]

Cette invention est relative à un dispositif perfectionné pour le filtrage et la filature des collodions et des solutions de cellulose, et comprenant en principe : une pompe à pistons multiples et à soupapes commandées, et des moyens de régulation automatique, le tout destiné à l'obtention d'un résultat parfait.

Ce dispositif est représenté sur le dessin ci-annexé dans lequel :

La figure 1 est une vue d'ensemble schématique.

Les figures 2 et 3 donnent, sous des aspects différents, le détail de la pompe.

Dans l'ensemble représenté se trouvent :

Deux récipients 1, 2 en tôle chemisée d'étain ou d'une feuille de cuivre étamée ; une tuyauterie d'emplissage 3, desservant lesdits récipients par le haut, au moyen des robinets 4, 5 ; une tuyauterie inférieure 6 munie des robinets 7, 8 permettant la sortie de la matière et la dirigeant vers une pompe 9.

Les récipients 1, 2 ne fonctionnent jamais simultanément ; l'un d'eux est en charge pendant que l'autre est en décharge. En admettant le récipient 1 en charge et celui 2 en décharge et alimentant la pompe 9, on voit que les robinets 5 et 8 sont ouverts alors que ceux 4 et 7 sont fermés. Dans ces conditions le récipient 1 est sans pression, tandis que celui 2 est maintenu sous une pression constante demandée par l'alimentation régulière de la pompe 9.

Chacun des deux récipients 1 et 2 est muni à sa partie supérieure et à sa partie inférieure d'un tube de niveau ou d'un regard en verre, de manière à permettre la surveillance du niveau de la matière, et, à fin de décharge, principalement, à éviter des coups d'air toujours très préjudiciables à la bonne marche des appareils.

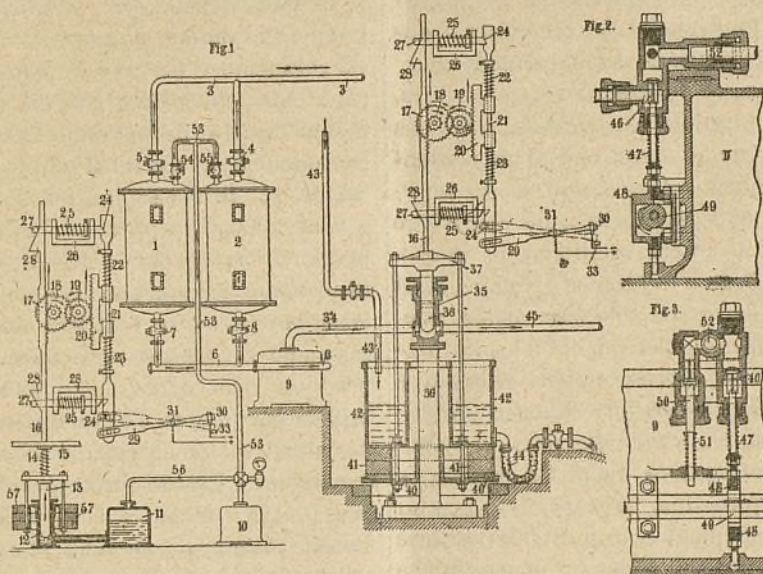
Une pression atmosphérique constante est automatiquement maintenue dans le récipient en décharge 2, par la disposition suivante : la partie supérieure des récipients 1, 2 porte des robinets 54 et 55 reliés au tuyau 53 d'une pompe à air 10. Cette pompe à air est actionnée par une dynamo dont le circuit est ouvert et fermé par le dispositif suivant : sur le tuyau 53 une prise d'air 56 aboutit à un vase clos 11 rempli d'huile jusqu'à un niveau déterminé. Ce vase 11 communique avec un corps cylindrique 12 dans lequel se meut un piston 13 chargé de poids 57 correspondant à la pression maxima que doit donner la pompe 10.



En admettant une pression de 5 kilogrammes par centimètre carré et en donnant au piston 13 un diamètre de 100 millimètres, le poids 37 est donc de 342 k. 500. Dès que la pression dépasse 5 kilogrammes par centimètre carré, le piston 13 monte et soulève le poids 57. Le piston 13 est prolongé par une tige 14 guidée, elle-même, par une traverse fixe 15; un ressort, enfilé sur la tige 14, butte contre cette traverse 15 et se trouve comprimé lorsque le piston 13 s'élève,

et on peut admettre que la résistance de ce ressort corresponde à une élévation de un kilogramme de pression au manomètre de la pompe.

La tige 14 est prolongée par une tige 16 solidaire d'une crémaillère 17 engrenant dans le jeu des pignons 18, 19 et commandant, par leur intermédiaire dans un rapport par exemple de 1 à 10, une crémaillère 20. Il en résulte, que pour un centimètre de course de la crémaillère 17, la crémaillère 20



fait une course de dix centimètres dans le même sens. En supposant que le mouvement de la crémaillère 17 s'effectue de bas en haut, on voit que la crémaillère 20, en s'élevant dans le même sens, comprime un ressort 22 enfilé sur la tige 21 servant de guide à ladite crémaillère. Cette tige 21 est maintenue dans la position médiane actuelle au moyen d'un cliquet supérieur 25 engagé dans une encoche 24 de cette tige 21. Le cliquet 25, porté par un étrier fixe 26, permet au ressort qu'il porte de le pousser toujours vers l'encoche 24.

La pression augmentant, puisque la pompe continue à fonctionner, la tige 16 continue à s'élever et, par un plan incliné 28 qu'elle comporte et qu'on peut régler en position, vient agir sur un doigt 27 solidaire du cliquet 25 et faire reculer celui-ci, de manière à dégager l'encoche 24 de la tige 21 qui, sous l'action du ressort 22, comprimé à ce moment, prend un brusque mouvement ascensionnel.

L'extrémité inférieure de la tige 21 est reliée à un levier 29 d'un interrupteur électrique 30, 31. Lors du mouvement ascensionnel précité de la tige 21 le courant se trouve donc brusquement coupé. Le

levier 29, pivotant sur l'axe 31 (voir le tracé ponctué) vient s'arrêter par son extrémité 30, sur un buttoir 33. La dynamo et la pompe s'arrêtent.

Dès que la pression diminue, le ressort enfilé sur la tige 14 fait redescendre la tige 16 et la crémaillère 17; les pignons 18, 19 tournent en sens contraire; la crémaillère 20 comprime, cette fois, un ressort inférieur 23; la tige 21, à ce moment, se trouve immobilisée par un cliquet inférieur 25 venu s'engager dans une encoche correspondante 24. Un plan incliné 28 disposé symétriquement et à la partie inférieure de la tige 16 agit, en temps utile, sur ce cliquet inférieur 25 pour le dégager. La tige 21, lorsqu'elle se trouve ainsi dégagée, est poussée par le ressort 23 comprimé à ce moment; elle accomplit, mais en sens inverse, le mouvement précédent, produisant ainsi une brusque fermeture du circuit 30, 31. La dynamo et la pompe se remettent en marche.

Comme on le voit la variation de la pression ne peut donc jamais être supérieure à celle représentée par le travail du ressort 14.

Sous cette pression ainsi établie, et établie en



fonction de la concentration de la matière à faire mouvoir, ladite matière contenue dans le récipient de décharge arrive par le tuyau 6 aux clapets de la pompe 9.

Etant donnée la nature de la matière à comprimer les soupapes d'aspiration de cette pompe sont commandées mécaniquement.

Les pistons 52, par exemple, au nombre de douze, sont commandés par un arbre moteur dont les manivelles sont calées successivement avec une avance de 30°. La multiplicité de ces pistons est appelée à faire disparaître toute éventualité d'à-coups dans le refoulement de la matière.

Les soupapes d'aspiration 46, guidées par un presse-étoupe, sont munies (fig. 2 et 3) d'un ressort réglable 47 qui les rappelle et les maintient sur leur siège. La tige de soupape est reliée à un cadre 48, entraîné dans un mouvement rectiligne de va-et-vient, par une came 49 dont le profil correspond aux moments de travail de la soupape elle-même. Dès qu'un piston commence son mouvement d'aspiration la soupape d'aspiration correspondante se trouve soulevée par la came; la matière amenée par le tuyau 6, sous pression, trouvant cette soupape levée vient remplir aisément le corps du piston aspirant. Au moment de la compression, la came d'aspiration 49 comporte un échappement brusque et le ressort 47 replace de suite sur son siège le clapet 46. La puissance du ressort est, à ce moment, et jusqu'à ce que la période de compression ait commencé, supérieure à la pression de la matière amenée par la conduite.

La soupape de refoulement 50 comporte, également, une tige prolongée guidée par un presse-étoupe et munie d'un ressort 51; mais elle n'est pas commandée par la came. La pression du piston arrive, en effet, toujours à vaincre la résistance opposée, et, par la contre-pression et par le ressort 51 qui n'est destiné qu'à replacer rapidement, à l'achèvement de la période de compression, ce clapet sur son siège.

La pompe 9 refoule la matière dans une tuyauterie 34 aboutissant à un cylindre régulateur 35 muni d'un piston 36. Ce piston 36 supporte, grâce aux plateaux supérieur 37 et inférieur 40 : 1° un poids fixe formé de rondelles de fonte 41; 2° un poids variable constitué par une bêche 42. Un tuyau 43, muni d'un robinet, amène l'eau dans cette bêche 42 dont la partie inférieure est munie d'un tuyau en caoutchouc souple 44 permettant les mouvements ascensionnels de la partie mobile de l'accumulateur.

A ce tuyau est fixé un robinet permettant l'évacuation de l'eau de la bêche. La charge principale est constituée par le poids fixe 41. La possibilité de régler le volume d'eau de la bêche 42 permet, dans les limites très suffisantes, le réglage des pressions nécessaires à la conduite du filage. Un tuyau 45 sort du régulateur 35 et dessert la conduite de filage.

Le piston 36 étant remonté à sa hauteur maxima, il est fait usage d'un régulateur de la marche de la pompe 9. Comme la pompe à air 10, cette pompe est commandée par une dynamo spéciale. La partie supérieure du piston 36 est prolongée par une même tige 16 qui actionne également le dispositif précédemment décrit. Il n'est plus besoin ici du ressort 14, la masse énorme de l'accumulateur lui-même suffisant amplement à la manœuvre des crémaillères 17, 20, dans les deux sens, et, d'autre part, la pression dans la conduite devant demeurer *constante*, la dynamo se remettra en marche dès que le piston 36 s'abaissant, non pas du fait d'une chute de pression, mais d'une augmentation de consommation de la conduite 45, aura parcouru, dans le sens de cette descente un chemin déterminé. De même la dynamo s'arrête lorsque ce piston 36 est remonté en haut de sa course. La consommation du tuyau 46 étant, d'ailleurs, connue, et vraisemblablement, constante, il convient de régler, en principe, la vitesse de la pompe 9 et son débit de manière à en rendre les arrêts et les remises en marche aussi rares que possible et à tendre à une marche continue.

Le dispositif d'ensemble ci-dessus décrit s'applique aux opérations du filage. Pour le filtrage, inutile de prévoir le régulateur 35. Il convient, simplement, de placer, sur la conduite de refoulement de la pompe 9, une soupape à clapet établie de telle façon qu'elle ne se soulève que passé la limite de pression admise au filtrage. Une tuyauterie partant de cette soupape, ramène la matière aux bacs de dépôt avant filtrage. Une pompe unique 9 alimente un nombre de boîtes filtrantes proportionnel à son débit et fonction des surfaces filtrantes.

### Fabrication de soie artificielle

Par M. H. D. TURGARD [344.845]

La présente invention a pour objet la fabrication d'une soie artificielle au moyen de la solution de coton nitré dans un dissolvant spécial ainsi qu'il va être décrit.



Pour préparer la liqueur prête à être filée, on prend pour 100 grammes de coton nitré, 2,400 centimètres cubes d'alcool à 90°-95°; quand il s'agit d'alcool dénaturé, il est préférable que la dénaturation ait été faite au méthylène.

A cette quantité d'alcool on mélange 600 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, puis de l'albumine à raison de 3 grammes pour 100 grammes de coton. Enfin, on additionne ce mélange, d'huile de ricin dans la proportion de 7 grammes 5 pour 100 de coton.

Le mélange ainsi préparé est soumis à un malaxage puis filtré sur des tamis fins; la matière est alors versée dans des récipients en verre sur lesquels sont fixés les becs fileurs disposés de manière à émettre sous pression un fil de grosseur convenable.

Le filage de la matière est fait de préférence dans un bain astringent contenant 1 p. 100 d'alun dans lequel plongent les becs fileurs; le fil expulsé dans ce bain est coagulé au fur et à mesure qu'il y pénètre et on l'amène sur un cylindre ou tambour sur lequel il s'enroule.

Grâce à la préparation et à la nature du dissolvant, les fils de soie ainsi obtenus ne sont pas susceptibles de coller les uns aux autres; cela permet d'en amener parallèlement 2, 3, 4, 5, 6 ou un plus grand nombre formant un ruban qu'on peut enrouler sur le cylindre comme on enroule les fils sur les bobinoirs de filature. Dans ce but, on peut employer tout mécanisme convenable tel, par exemple, qu'une tringle animée d'un mouvement de va-et-vient; le fil envidé en ruban sur le cylindre est soumis à une dessiccation à l'air libre ou en étuve et est ensuite dévidé sur des bobines et soumis au moulinage, après quoi il est mis en échevaux et traité par l'un quelconque des procédés connus de dénitration.

Le fil dénitré est prêt alors à subir les opérations du blanchiment et de la teinture.

#### **Fabrication de la soie artificielle ininflammable et inexplosible**

Par M. R. VALETTE [344.660]

La soie artificielle est fabriquée au moyen du collodion qui est une dissolution de nitro-cellulose dans l'alcool étheré. Ainsi obtenue, elle est explosible si elle n'est pas dénitriée. Cette dénitrication est une opération chimique qui consiste à faire repasser la cellulose nitrée explosible, en cellulose réduite inexplosible au moyen de réducteurs appropriés.

Or, cette transformation a le fâcheux inconvénient de faire perdre au produit industriel initial 30 0/0 environ de son poids primitif.

Les modifications qu'apporte la présente invention à la fabrication usuelle de la soie artificielle consistent :

1° Dans la substitution à l'alcool étheré, d'un mélange d'acétone et d'alcool éthylique (esprit de vin) ou d'acétone et d'alcool méthylique (esprit de bois); chacun de ces mélanges pouvant être ou non, suivant les cas, additionné d'acide acétique glacial.

2° Dans l'addition de nitrite d'ammoniaque à la viscosité préparée comme il vient d'être décrit au paragraphe 1<sup>er</sup>, dans le but de rendre celle-ci ininflammable et inexplosible, sans lui faire perdre ni ses qualités premières, ni de son poids initial.

#### **Préparation de l'aldéhyde protocatéchique au moyen d'héliotropine,**

Par FRANZ FRITZSCHE [344.837]

La présente invention a pour objet un procédé pour la production de l'aldéhyde protocatéchique, produit que l'on emploie principalement comme matière première dans la fabrication de la vaniline et d'autres corps chimiques.

Suivant une publication scientifique, l'héliotropine, mélangée à de l'acide chlorhydrique à 1 0/0, produit, quand on la chauffe à 200°, de l'aldéhyde protocatéchique, avec séparation de carbone.

A 14 atmosphères, c'est-à-dire vers 195° à 200°, il se produit, il est vrai, une carbonisation de l'héliotropine, mais il n'est pas possible d'obtenir l'aldéhyde protocatéchique utilisable industriellement, mais seulement des traces imparfaites.

Or on a trouvé que des acides dilués, qui peuvent également être remplacés par des dissolutions de sels acides, tels que les bisulfates, bisulfites ou des chlorures métalliques, provoquent dans de bonnes conditions la décomposition de l'héliotropine en aldéhyde protocatéchique à une pression de 12 atmosphères c'est-à-dire à une température d'environ 185° à 190°, et à des pressions et des températures moindres, de telle sorte qu'on obtient à peu près le rendement théorique total d'aldéhyde protocatéchique.

Pour la mise en pratique de ce procédé, on chauffe, par exemple, l'héliotropine avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0, en agitant le mélange, sans dépasser 12 atmosphères ou 190°.

*Exemple*

48 parties d'héliotropine,



800 parties d'eau,  
20 parties d'acide chlorhydrique  
du commerce chauffée pendant trois heures et demie  
à 5 atmosphères (150°) donnent :

20 parties d'aldéhyde protocatéchique,  
17,2 parties d'héliotropine régénérée.

On peut encore augmenter le rendement en aldéhyde protocatéchique, en employant une dissolution d'héliotropine.

Par exemple, on peut dissoudre l'héliotropine dans les hydrocarbures ou de l'alcool et on fait alors agir les agents chimiques nommés ci-dessus.

On a trouvé qu'il était particulièrement avantageux d'employer des sulfites acides, lesquels produisent déjà l'effet de dissolution voulu dans de l'eau seule.

On chauffe, par exemple :

10 kilogrammes d'héliotropine avec  
140 litres d'eau et

14 kilogrammes de bisulfite de soude dans des autoclaves.

Pour séparer l'aldéhyde protocatéchique, on utilise la grande volatilité de l'héliotropine, en enlevant par évaporation l'héliotropine de la masse de réaction, après avoir acidulé et en recueillant l'aldéhyde protocatéchique par évaporation.

Ou bien on neutralise la masse de réaction, on extrait d'abord l'héliotropine par de l'éther et ensuite l'aldéhyde protocatéchique après avoir acidulé la dissolution ; ou bien, après neutralisation, on précipite l'aldéhyde protocatéchique par des sels de plomb, on le met en liberté, par exemple, au moyen d'hydrogène sulfuré et, enfin, on le retire de la solution aqueuse par évaporation.

L'aldéhyde protocatéchique ainsi obtenu sert de matière première bon marché pour la fabrication de la vaniline et d'autres produits chimiques.

#### Préparation de l'acide picrique à froid

Par M. OTTO WICHARDT [345.441]

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention a pour but l'obtention d'acide picrique de phénol, avec suppression de tout chauffage des réactifs participant à la réaction, ainsi que la transformation de phénol en acide phénol-sulfuré avant le procédé de nitration.

Le procédé consiste à mélanger 100 parties d'acide nitrique ayant le poids spécifique 1,4 avec 30 parties d'alcool et à laisser couler dans ce mélange 20 parties de phénol, en remuant éventuellement la masse

des réactifs. Pour des raisons économiques, on peut utiliser, en des proportions similaires, de l'alcool dénaturé, et de l'acide phénique brut. On peut, pour amorcer la réaction, employer, outre l'alcool éthylique, un autre alcool tel que l'alcool méthylique et la glycérine. Après la nitration de l'acide phénique, on fait dissoudre dans de l'eau chaude la matière cristalline obtenue, et après refroidissement, on sépare, par un procédé quelconque, l'acide picrique éliminé de l'eau mère. L'épuration subséquente s'effectue d'après les procédés habituels.

Le rendement en acide picrique est en moyenne de 95 0/0, les calculs étant faits pour l'acide phénique anhydre.

Les alcools sont, il est vrai, déjà oxydés à froid par l'acide nitrique.

Il faut toutefois tenir compte de ce que les atomes d'hydrogène du phénol, qui se trouvent dans le noyau benzinique, sont très faciles à substituer directement, tandis que les alcools sont attaqués relativement plus difficilement par l'acide nitrique avec formation d'éthers, aldéhydes et acides composés ; l'oxydation s'effectue en effet par la substitution subséquente d'un deuxième et d'un troisième atome d'hydrogène pour le même carbone auquel se trouve lié l'hydroxyle, tandis qu'une molécule d'eau est éliminée.

Dans la réaction décrite ci-dessus, l'acide nitrique est d'abord utilisé immédiatement pour la nitration du phénol avant même que l'oxydation des alcools ait commencé.

Jusqu'ici, on préparait l'acide picrique en chauffant à 100°, au moyen de vapeur d'eau, des parties égales de phénol cristallisé et de  $H^2SO_4$  concentré et en laissant couler de l'acide nitrique dans l'acide phénol-sulfuré ainsi obtenu et qui est remué pendant l'introduction de l'acide nitrique.

Un autre procédé consistait à laisser couler l'acide de nitration chauffé dans l'acide phénique pur chauffé à la vapeur.

#### Fabrication de l'amidon (amyloïde) avec de la cellulose (sciures, bois de déchet, tourbes, herbes, etc.).

Par ARNO BORNER [345.370].

Cette invention a pour objet un procédé de fabrication de l'amidon (amyloïde) avec de la cellulose (sciures, bois de déchet, tourbe, herbes, etc.), qui est basé sur le fait que, dès que la cellulose, ou une substance organique quelconque contenant de la cellulose, a été traitée, par digestion, par des acides



minéraux, des acides organiques, ou bien par des alcalis caustiques, on obtient en peu de temps de l'amyloïde (amidon) et de la chaux en dissolution. Si la substance qui a été traitée de cette manière et libre de résine, l'amidon peut être précipité par du sel de cuisine que l'on ajoute à la solution jusqu'à concentration; si, au contraire, la substance est résineuse, on peut préalablement, et on fait digérer des alcalis caustiques, séparer la résine par acidulation, sous forme de savon, et opérer ensuite la précipitation de l'amidon également par le sel de cuisine, après le filtrage.

Les agents de dissolution cités ci-dessus, ainsi que, par exemple, les carbonates alcalins, absorbent beaucoup de chaux des matières organiques qui contiennent de la cellulose. Il n'y a que les alcalis caustiques qui font exception, comme par exemple, la soude et l'alcali caustique qui, à des températures jusqu'à 68° et un peu au-dessus, forment beaucoup de chaux par la cuisson.

Ce procédé de fabrication de l'amidon avec de la sciure ou autres matières, consiste donc, en résumé, dans le traitement de la cellulose ou d'une substance contenant de la cellulose (sciure, bois de déchet, tourbe, herbe, etc.), par une lessive plus ou moins chaude (acides minéraux dilués, acides organiques, alcalis caustiques, particulièrement une lessive de soude caustique, éventuellement aussi une lessive de borax); on fait ensuite précipiter l'amidon de cette lessive séparée de la cellulose, et, si le cas l'exige, débarrassée de la résine et d'autres matières analogues, en employant des moyens appropriés, par exemple, avec du sel de cuisine.

Le procédé qui vient d'être signalé peut être exécuté sans pression, c'est-à-dire par digestion; ou bien, il peut être exécuté sous pression.

Dans le premier mode d'exécution du procédé au moyen de la digestion, la cellulose, par exemple, de la sciure, est mise dans des cuves, et on verse ensuite sur cette sciure une solution de soude caustique chaude de 30 à 40° C. La composition de cette solution est telle que, pour un hectolitre d'eau, un à deux kilogrammes de soude caustiques soient dissous. La solution de soude caustique doit être distribuée sur la sciure de façon qu'il y ait, pour 100 parties de sciure, 200 parties de liquide. Le mélange doit rester au repos de 48 à 60 heures, suivant la température qui doit pratiquement être maintenue à 24° C. Si le local est froid, le temps exigé pour l'action de la lessive sur la sciure doit être plus long; et cela proportionnellement. Par suite, il n'est pas recomman-

dable d'employer des solutions concentrées, car il y aurait alors aussi une dissolution partielle de la substance du bois qu'il faudrait ensuite séparer par précipitation et par filtrage, lors de l'épuration de l'amidon, ce qui ne ferait que compliquer le procédé. Après le temps indiqué ci-dessus, le liquide est séparé de la sciure et mis dans une cuve. Les sciures contenant encore de la lessive seront encore une fois lavées dans une machine centrifuge et essorées; le liquide ayant servi au lavage des sciures est séparé et peut être employé pour un lavage ultérieur jusqu'à ce qu'il soit suffisamment concentré pour paraître avantageux pour la séparation de l'amidon. La lessive qui se trouve dans la cuve et qui est séparée des sciures, est très légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique, ce qui la clarifie et opère la séparation de la substance résineuse.

Le liquide clarifié est ensuite mis dans une cuve munie d'un agitateur, et saturé, sous agitation continue, de sel de cuisine. Dès que l'amidon s'est déposé, on arrête l'agitateur et on clarifie le tout. Le liquide clarifié, dans lequel le sel de cuisine a été dissous, est soutiré, évaporé et il fournit la matière nécessaire à un emploi ultérieur.

L'amidon obtenu est lavé dans une machine centrifuge, essoré et séché, pour être utilisé une autre fois. Si l'amidon doit être épuré, il est à recommander de le mélanger avec de l'acide sulfurique, de manière qu'il se dissolve; on filtre ensuite la solution et on précipite l'amidon par du carbonate de soude.

Dans le mode d'exécution du procédé avec emploi de pression, on se sert d'un certain nombre de vases fermés, onze, par exemple, lesquels, à l'exclusion d'un seul, seront remplis d'une substance contenant de la cellulose (sciure de bois).

Lorsque la solution de soude caustique (2 kilogrammes de soude caustique dans 100 kilogrammes d'eau), qui se trouve dans une chaudière à vapeur est chauffée à environ 70 ou 80° C., on la comprime dans le premier cylindre. On la laisse agir là pendant deux heures sur la sciure, ensuite on la comprime dans un deuxième cylindre, et on la soumet de nouveau à cette action pendant deux heures. On fait ainsi passer la solution, de la façon indiquée, par les dix premiers vases. Le liquide qui a été soutiré du dixième vase est alors si concentré, qu'on peut le travailler de la manière décrite ci-dessus. Il est évidemment recommandable de relier entre eux les vases, de façon telle que la lessive vienne en contact, dans le premier cylindre, avec les sciures déjà presque épuisées, c'est-à-dire celles qui ont donné



leur amidon, et, ensuite, dans les vases suivants, avec de la matière toujours moins épuisée, jusqu'à ce que, finalement, la lessive vienne en contact dans le dernier vase, avec des sciures presque totalement fraîches. Si les sciures sont épuisées dans le premier vase, ce qui peut être déterminé en prenant des épreuves, on retire le panier en fil de fer qui se trouve dans ce vase, on le lave dans une cuve, et on le remplit de nouveau ; après quoi ce vase, fraîchement chargé, est mis dans la série, de telle sorte qu'il soit atteint en dernier lieu par la lessive qui passe par les vases et on continue ensuite le traitement de la manière sus-indiquée.

Le nombre de vases et leur grandeur dépendent de la quantité de lessive à produire. Cependant, il est avantageux de tendre vers une production telle, que le prix de la distillation de l'alcool soit modéré, quoique la distillation avec emploi de liquide contenant de l'amidon, c'est-à-dire par suppression de l'exploitation des drèches, est essentiellement simplifiée et fait obtenir un produit plus pur que jusqu'à présent.

La lessive contenant de l'amidon peut être mélangée, clarifiée et soumise à la cuisson en employant des moyens appropriés, tels que, par exemple, de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, jusqu'à ce que l'amidon se soit transformé en sucre. A cet effet, la présence de l'acide n'a besoin d'exister que dans une proportion de 2 à 3 p. 100 dans la solution, et on fait continuer la cuisson jusqu'à ce que la formation du sucre ait eu lieu.

Si on opère avec de l'acide sulfurique, on neutralise la solution avec de la chaux, on la fait déposer, ensuite on la soutire et on la fait fermenter au moyen de levure qui est elle-même portée à la fermentation à l'aide de moût, et ensuite, on commence la distillation. Dans la solution qui reste, est contenu du sulfite de soude que l'on peut porter à la cristallisation.

Si la solution a été traitée par le sel de cuisine, il est plus avantageux de la neutraliser par de la soude. Comme, dans tous les cas, la solution contient du sel de cuisine, cette solution est augmentée par l'addition de 3 à 4 p. 100 de soude, et elle fournit un sous-produit précieux. La solution ainsi obtenue est, comme on l'a dit ci-dessus, soumise à la cuisson, mise en fermentation, distillée, et le résidu est vaporisé pour l'obtention du sel de cuisine.

La cuisson du liquide se fait le plus pratiquement par la vapeur, dans des cuves, tandis que, pour la distillation, on peut employer avantageusement les appareils à distiller et à rectifier connus, qui font

obtenir un alcool pur de 80 à 90°, lequel, étant libre de toutes matières impures, est très bon pour la consommation.

### Fabrication d'ammoniaque

Par M. WOLTERECK [345.399]

La présente invention concerne la fabrication de l'ammoniaque par le passage d'un mélange d'air atmosphérique et de vapeur d'eau sur de la tourbe ou sur d'autres matières contenant du carbone, par exemple le coke, la houille, le lignite, etc.

La même opération sert de base au procédé, décrit par le brevet allemand 8238 au nom de Rickman, dans lequel toutefois le mélange d'air et de vapeur d'eau est conduit, sur les substances contenant du carbone, à une température comprise entre 550° et 800° C., de telle sorte que ces substances sont, en réalité, portées à une vive incandescence. On a déjà préconisé également, dans la fabrication du gaz de générateur, de transformer en ammoniaque l'azote contenu dans les matières contenant du carbone et cela en faisant passer également un mélange d'air et de vapeur d'eau sur du charbon incandescent.

Contrairement, à ces procédés, et conformément à la présente invention, le mélange d'air et de vapeur d'eau est conduit par exemple, sur de la tourbe, riche en azote, à une température comprise entre 300° et 525° C., température qui ne doit, par conséquent, jamais dépasser 550° C., de telle sorte que la tourbe n'arrive jamais à l'incandescence. On a notamment constaté que le rendement en ammoniaque aux températures élevées préconisées par Rickman et par d'autres, n'est que faible probablement parce que beaucoup d'ammoniaque est détruit et tel est, en effet, toujours le cas lorsque l'ammoniaque qui vient d'être formé est longtemps en contact avec du carbone incandescent. En d'autres termes on obtient un rendement essentiellement plus élevé en ammoniaque en maintenant la température de réaction en dessous de 550°. En raison même des basses températures à employer le procédé actuel convient tout particulièrement pour la fabrication industrielle de grandes quantités d'ammoniaque et constitue le procédé le meilleur marché actuellement connu.

Des recherches exactes, effectuées sur une grande échelle ont montré qu'une température d'environ de 400° C. donne les meilleurs résultats, mais que, toutefois, les températures comprises entre les limites de 300° C. et 500° C. donnent encore des rendements utilisables commercialement. Au-dessus de 500° C.,



le rendement en p. 100 tombe toutefois à des quantités inutilisables et cela dans les 50° C. suivants.

La pratique a montré qu'il convient tout particulièrement de conduire le mélange d'air et de vapeur d'eau chauffé, environ à 300° C., sur la matière placée par exemple dans des cornues verticales en fer, recouvertes de pierres réfractaires. La température dans la masse s'élève alors rapidement à la hauteur de réaction désirée à laquelle elle est maintenue par un réglage de l'amenée de vapeur.

Lorsque la température de réaction dans la masse est atteinte, la température du mélange d'air et de vapeur amené peut être abaissée sans influencer sur la marche de la réaction.

La vitesse de l'amenée d'air doit être calculée de façon à ce que la quantité d'oxygène amené par l'air, suffise à peu près théoriquement pour l'oxydation complète de la teneur en carbone du contenu des cornues et pour sa transformation en acide carbonique de manière que le contenu total puisse être complètement transformé dans l'espace de trois à six heures. La quantité de vapeur se règle selon la température choisie et une basse température, nécessite, par conséquent, plus de vapeur pour être maintenue qu'une température plus élevée.

En outre de l'ammoniaque il se forme encore des sous-produits de valeur comme, par exemple, du goudron et des hydrocarbures, de l'acide acétique, etc., qui peuvent être repris d'une façon convenable et être travaillés. Les quantités d'ammoniaque obtenues de la façon décrite sont relativement très importantes et on arrive, par exemple, à retirer de 100 kilogrammes de tourbe, dans l'espace de six heures, environ 12 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque.

#### **Procédé pour extraire la bétaine ou ses sels de la mélasse**

Par Carl STIEPEL [344.954]

Les méthodes proposées jusqu'à présent pour extraire la bétaine de la mélasse sont très compliquées parce qu'elles nécessitent une série d'opérations différentes. De plus, ces méthodes ont l'inconvénient que des acides organiques contenus dans la mélasse sont extraits en même temps que la bétaine et il est donc nécessaire de séparer encore ces acides de la bétaine.

En outre, le traitement de la mélasse avec des acides minéraux cause toujours une décomposition plus ou moins considérable de la méiassse et rend

difficile sinon impossible l'utilisation des autres composants contenus dans la mélasse.

La présente invention est relative à un procédé très simple pour extraire la bétaine de la mélasse ; ce procédé est basé sur la constatation, inconnue jusqu'à présent, que la bétaine n'est pas contenue dans la mélasse sous la forme d'un composant compliqué qu'il faut d'abord scinder pour extraire la bétaine. Ce procédé consiste dans le traitement de la mélasse avec l'alcool qui ne dissout que la bétaine, tandis que les sels des acides organiques et les autres composants restent indissous ou ne se dissolvent qu'en faibles quantités.

L'exemple suivant fera clairement comprendre mon invention.

La mélasse concentrée possédant une densité d'environ 1,4° est mélangée intimement à la température ordinaire, avec deux fois son volume d'alcool à 95 p. 100, dans un appareil convenable. On laisse reposer ensuite le mélange, qui se sépare en deux couches dont la supérieure représente la solution alcoolique de la bétaine brute. On décante cette solution alcoolique et on la filtre après l'avoir décolorée au moyen de noir animal. L'extrait alcoolique est alors concentré jusqu'à ce qu'il montre une consistance sirupeuse ; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique concentré ou on introduit un courant d'acide chlorhydrique gazeux et on laisse refroidir ; le chlorhydrate de bétaine se sépare en cristaux, qu'on peut purifier par recristallisation dans l'alcool.

D'une manière analogue, on peut préparer et isoler de l'extrait sirupeux mentionné ci-dessus les autres sels de la bétaine, comme par exemple le sulfate, le bromhydrate, etc.

#### **Extraction de la glycérine des liquides industriels glycéreux, notamment des résidus de distilleries.**

Par M. EMILE-AUGUSTIN BARBET résidant en France

Le nouveau procédé d'extraction de la glycérine, objet de l'invention, s'adresse principalement aux produits de fermentation, notamment aux résidus de la distillation.

Ces résidus, généralement appelés *vinasses*, sont d'abord concentrés. On peut, selon les cas, les neutraliser ou non, les filtrer ou non, avant concentration. La concentration peut se faire par toutes les méthodes connues, de préférence au moyen d'un appareil à évaporation à multiple effet, en cuivre si



le liquide est acide, en fonte et cuivre si le liquide est neutre ou alcalin.

On pousse la concentration aussi loin que possible, jusqu'à ce que les mousses mettent obstacle à une concentration plus grande, c'est-à-dire vers 40-42° Baumé quand il s'agit de résidus de mélasse.

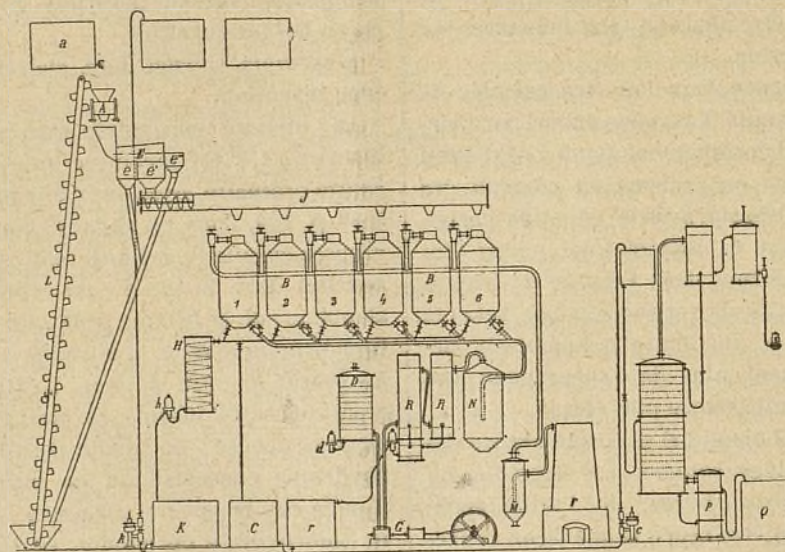
On laisse refroidir le liquide obtenu, et s'il donne des cristaux, on le turbine pour séparer les sels.

Le liquide concentré d'égouttage contient la glycérine.

On le traite par la chaux en poudre (chaux à demi

éteinte) dans un mélangeur-tritrateur A qui en forme un produit granulé; il faut pour cela employer de 1 kilogramme à 4 kil. 1/4 de chaux pour 1 kilogramme de sirop de vinasse. On peut encore employer la chaux vive pulvérisée, et remplacer une portion de la chaux par du plâtre, de la terre d'infusoires ou de la craie en poudre. Les formules peuvent varier; l'essentiel est d'obtenir un produit granulé qui ne soit ni poisseux ni friable.

On traite ce vinassate de chaux par l'alcool à très haut degré (95-96°); plus le degré est fort et mieux



cela vaut. L'alcool pénètre jusqu'au centre des grains grâce à leur porosité, et dissout la glycérine, tandis que les sels et les matières organiques, en présence de la chaux, sont rendus à peu près insolubles dans l'alcool.

Ce travail d'épuisement des grains de vinassate de chaux ne peut se faire pratiquement que d'une façon méthodique, rappelant l'élution à l'alcool du sucrate de chaux. On pourra employer une batterie d'éluteurs analogue à celle du procédé Manoury; elle est représentée schématiquement (fig. 4) sous la lettre B.

Si le régime est établi, les éluteurs 1-2-3 et 4 sont en circulation. L'éluteur 4 est le dernier rempli, et l'alcool entre en haut de l'éluteur 1 sur le vinassate le plus épuisé. A ce moment on soutire de l'éluteur n° 4 un certain volume d'alcool chargé de glycérine, mesuré par le mesureur C. Ensuite on envoie l'alcool glycéreux dans l'éluteur 5 pour le remplir à peu près à moitié.

On introduit le vinassate par le haut de l'éluteur 5; il tombe dans l'alcool, ce qui empêche les grains

d'adhérer entre eux. Quand l'éluteur est plein de vinassate, on ferme l'appareil, on achève de le remplir avec l'alcool venu de l'éluteur 4 et on laisse un certain temps en digestion. Au bout de ce temps, on opère sur l'éluteur 6 comme nous venons de le faire pour l'éluteur 1 hors de circulation. Désormais l'alcool va entrer sur l'éluteur 2.

On vide l'éluteur 1 dans un bac qui reçoit l'égouttage; cet alcool est repris par une pompe et rentre dans l'éluteur 2.

Après l'égouttage, il s'agit de récupérer tout l'alcool qui imbibé le vinassate de chaux. Il y a plusieurs moyens.

L'on pourrait, comme pour l'élution au sucrate de chaux, envoyer de la vapeur et faire une véritable distillation, qui réduit toute la masse en bouillie. Mais ce système est dispendieux, et ne convient pas parce que le résidu calcique, destiné à devenir de l'engrais aurait besoin d'être à nouveau desséché complètement.

Il est préférable d'envoyer dans l'éluteur, de bas en haut, un courant modéré d'air ou de gaz très



chaud. L'alcool à 96° est très facile à volatiliser. L'alcool sort donc des grains de vinassate sans que ceux-ci soient mis en bouillie. Un réfrigérant puissant R condense l'alcool, et l'air qui se dégage va barboter dans un laveur à eau D qui retient les dernières traces d'alcool. De cette façon la perte est presque nulle. L'alcool récupéré est resté à très haut degré et rentre en travail.

On vide l'éluteur. Le vinassate épuisé de glycérine et d'alcool contient toutes les matières fertilisantes, azotées, organiques, potassiques, et on n'a qu'à le vendre tel quel pour la culture.

Il faut remarquer toutefois que, soit dans l'alcool, soit pendant la distillation sèche à air chaud, il s'est formé et dégagé un peu d'ammoniaque. On en débarrasse l'alcool par l'addition d'une dose appropriée d'acide sulfurique. Il se forme un précipité de sulfate d'ammoniaque totalement insoluble dans l'alcool, qui tombe au fond du bac et qu'on recueille.

Le vinassate de chaux, débarrassé de glycérine, n'est plus hygrométrique; il se carbonate à l'air et se conserve bien.

On peut du reste le carbonater dans l'éluteur même; il suffit pour cela, comme gaz chaud devant opérer la distillation de l'alcool, d'employer soit les gaz des générateurs, soit le gaz carbonique du four à chaux F, mais ce dernier gaz, contrairement à l'habitude, ne devra pas être lavé avant d'être aspiré. Il faut qu'il soit sec, et il devra provenir d'une pierre à chaux qui soit très peu humide. Sous cette réserve on est assuré, par le gaz du four à chaux, d'avoir de quoi carbonater complètement la chaux du vinassate, et cette carbonatation a une certaine utilité parce que l'engrais se conserve mieux, sans décomposition des matières azotées.

En même temps, on utilise la chaleur des gaz soit des générateurs, soit du four à chaux, et par conséquent la distillation de l'alcool se fait sans aucune dépense de calorique. La machine aspirante à gaz G est placée à la sortie des éluteurs, et ne travaille par conséquent que sur des gaz froids et tamisés. On interposera des chambres de dépôt des poussières entraînées, en M et N.

La distillation de l'alcool glycérineux extrait est des plus simples puisqu'il est à peu près à 95°, sauf l'humidité abandonnée par le vinassate. On emploie une colonne continue P chauffée par chauffeur tubulaire p. Le résidu non distillé est un liquide glycérineux très concentré. On peut en achever l'évaporation dans une chaudière complémentaire, pour le ramener à 28-29° Baumé, et faire une épuration

sommaire par filtration sur le noir animal par exemple.

Cette glycérine brute est très peu impure et se raffinerait comme les glycérines de matières grasses.

Lorsque le liquide résiduaire à traiter provient du vin, les concentrations préalables donnent des cristallisations de tartre que l'on sépare, car elles ont de la valeur. Le reste de l'opération se fait comme ci-dessus.

On voit que le procédé se caractérise par la combinaison nouvelle des moyens connus; concentration des liquides jusqu'à forte densité, cristallisation des sels, emploi de chaux en poudre, malaxage dans un tritrateur de modèle approprié, élution méthodique à l'alcool, distillation du vinassate et distillation de l'alcool glycérineux; cette combinaison étant nouvelle par son groupement et produisant un résultat industriel: l'extraction de la glycérine de résidus d'industrie très impurs.

Outre la combinaison nouvelle de ces éléments qui forme par son ensemble un procédé nouveau, certains points sont nouveaux par eux-mêmes, entre autres:

1° L'obtention d'un vinassate de chaux granulé et poreux, susceptible d'un facile lessivage alcoolique;

2° L'élution méthodique par de l'alcool au maximum de degré, tandis que l'élution du sucrate se faisait par de l'alcool à 40°;

3° La récupération de l'alcool, sans dilution, par circulation d'air ou de gaz chaud, lequel peut être emprunté tout simplement aux générateurs ou au four à chaux, avec les précautions indiquées;

4° L'obtention d'un nouvel engrais sec, granulé, non hygrométrique, carbonaté ou non, conservant tous les éléments fertilisants qui existaient dans la vinasse résiduaire, et qui peut être appelé, en raison de sa composition « vinassate ».

Le procédé est applicable à la purification de certaines glycérines très impures de savonneries qui titrent à peine 30 à 40 pour cent de glycérine. On aura là un moyen facile de séparer la glycérine des impuretés qui empêchent de faire la distillation directe dans le vide.

#### Système d'extraction du tanin à froid et à basse pression

Par M. LOUIS CASTETS [343.679]

L'invention porte sur un système d'extraction du tanin au moyen d'un appareil dont la simplicité de



construction et de conduite permet au tanneur de préparer lui-même ses jus, ce qui lui offre l'avantage de pouvoir toujours les employer à l'état frais.

Les matières à traiter sont placées dans des récipients où l'on fait le vide et où elles sont soumises à un traitement méthodique à l'eau froide, de telle façon que l'eau se trouve au contact de matières de plus en plus actives, au fur et à mesure qu'elles s'enrichissent elle-même davantage en tanin.

Le vide que l'on fait dans l'appareil a pour effet de développer les pores des matières traitées, et par suite de favoriser l'entraînement du tanin; il a en outre l'avantage de maintenir dans l'appareil une température relativement basse, de façon à empêcher l'entraînement des matières colorantes et résineuses, qui sont très nuisibles dans la fabrication des cuirs; de plus l'absence d'air tend à empêcher l'oxydation qui se produit lorsqu'on met un liquide en contact avec des végétaux, et par suite à diminuer notablement les principes colorants. Enfin le vide qui existe dans l'appareil permet l'introduction du liquide dans les récipients et son transvasement d'un récipient au suivant par différence de pression, ainsi qu'il sera expliqué plus loin.

Les jus obtenus sont ensuite envoyés dans un récipient spécial où ils sont soumis à une clarification qui les débarrasse des corps étrangers et des principes colorants ou autres impuretés, qu'ils peuvent avoir entraînés.

La figure 1 du dessin ci-annexé représente à titre d'exemple et en élévation, la disposition d'ensemble d'un appareil servant à l'extraction du tanin, suivant le principe de l'invention. La figure 2 est une coupe horizontale du récipient spécial dans lequel les jus sont clarifiés.

L'appareil se compose essentiellement : d'une pompe à air, formant machine pneumatique, destinée à faire le vide dans l'appareil; d'un récipient en bois; d'un tube collecteur en matière appropriée, préférablement en cuivre rouge, qui n'est pas attaqué par les jus qu'il est destiné à contenir; d'un certain nombre de récipients, au nombre de six par exemple, également en cuivre rouge, ou autre matière inattaquable, dans lesquels la matière est traitée pour en extraire le tanin.

La pompe à air est une pompe absolument quelconque à piston et par exemple à double effet, capable de produire et de maintenir dans l'ensemble de l'appareil un vide d'environ 75 centimètres de mercure.

Cette pompe, qui n'est pas représentée sur le des-

sin, communique par un tube *b* en cuivre rouge ou autre matière appropriée, avec le récipient en bois *a*. Ce récipient en bois, placé sur un support quelconque *c*, est préférablement de forme cylindrique, pour mieux résister à la pression atmosphérique extérieure; il est muni d'un indicateur de niveau *d*, d'un indicateur de vide *e* et d'un robinet de vidange *f*. Il communique par une tubulure *g* en cuivre rouge ou autre matière appropriée, avec le tube collecteur *h* en même matière. Ce tube collecteur *h* est maintenu d'une façon quelconque; il peut par exemple être suspendu au plafond par des tirants; il est muni de six tubulures qui le mettent en communication avec les six récipients où se fait l'extraction.

Ces six récipients doivent être aussi en matière inattaquable par les jus, préférablement en cuivre rouge. Ils portent chacun deux tourillons permettant de les faire basculer.

Les cinq premiers récipients *i*<sup>1</sup> *i*<sup>2</sup> *i*<sup>3</sup> *i*<sup>4</sup> *i*<sup>5</sup> sont de même forme et de même grandeur, ils sont munis chacun des mêmes dispositifs et accessoires. Ils présentent la forme d'un cylindre fermé à ses deux bouts par deux calottes hémisphériques. La calotte inférieure est rivée à la partie cylindrique; la calotte supérieure forme couvercle et vient faire joint étanche sur le cylindre. Le récipient *i*<sup>1</sup> porte sur le sommet de sa calotte-couvercle un anneau en fer *j*<sup>1</sup>, qui permet d'en exécuter la manœuvre; le couvercle porte également une tubulure munie d'un robinet *k*<sup>1</sup>, à laquelle est fixé un tube métallique flexible (préférablement en cuivre rouge) qui met en communication le récipient avec le tube collecteur; sur le couvercle se trouve encore un regard en verre *l*<sup>1</sup>, auquel fait face un autre regard *l*<sup>1</sup>, en verre également, sur l'autre côté et diamétralement opposé; à côté du regard *l*<sup>1</sup> se trouve un petit robinet *m*<sup>1</sup> pouvant servir à introduire de l'air dans l'appareil; sur le couvercle se trouve enfin un indicateur de vide *n*<sup>1</sup>. En dedans du couvercle, et un peu au-dessous des regards, se trouve fixée une plaque *o*<sup>1</sup> en cuivre rouge ou autre matière appropriée, perforée et formant tamis. Vers le milieu de sa partie cylindrique, le récipient *i*<sup>1</sup> porte un robinet *p*<sup>1</sup> dont la section est proportionnée à la capacité du récipient; le robinet *p*<sup>1</sup> est muni à l'intérieur d'un tube plongeur *q*<sup>1</sup> qui descend, en suivant la paroi du récipient, jusqu'au milieu du fond hémisphérique inférieur; un peu au-dessus de ce fond se trouve fixée une plaque *r*<sup>1</sup> en cuivre rouge ou autre matière, non attaquable. A côté du robinet *p*<sup>1</sup> et de préférence un peu au-dessus, se trouve un second robinet *s*<sup>1</sup> de même dimen-

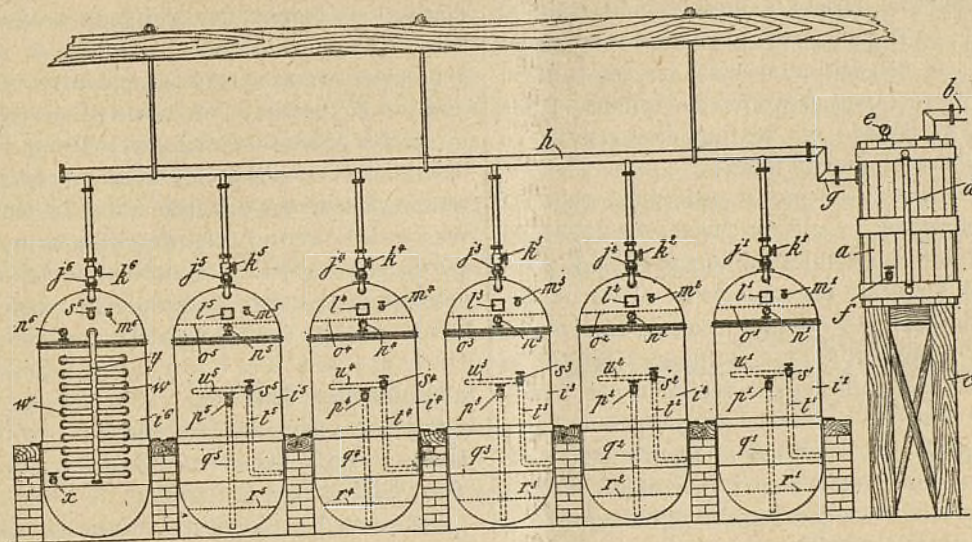


sion, muni à l'intérieur de deux tubes  $t^1 u^1$  dont le total des sections égale la section du robinet  $s^1$ ; le tube  $t^1$  descend le long de la paroi du cylindre jusqu'à la naissance de la partie sphérique, où il se coude horizontalement dans le sens de gauche à droite en formant un quart de cercle; le tube  $u^1$  a simplement la forme d'un quart de cercle qui longe à l'intérieur la paroi cylindrique à hauteur du robinet  $s^1$ , et dans le sens de droite à gauche, de telle façon que les extrémités des deux tubes se trouvent

diamétralement opposées, mais à des niveaux différents.

Les quatre récipients  $i^2 i^3 i^4 i^5$  sont identiques au récipient  $i^1$ ; ils sont munis des mêmes accessoires qui sont désignés au dessin par les mêmes lettres que pour le récipient  $i^1$ ; mais les lettres sont pour chaque récipient affectées du même indice que le récipient lui-même.

Le sixième récipient  $i^6$  présente la même forme extérieure que les cinq autres. Sur le sommet du



couvercle se trouve fixé un anneau en fer  $j^6$  qui en permet la manœuvre; ce couvercle porte également un robinet  $h^6$  qui met le sixième récipient en communication avec le collecteur; un petit robinet  $m^6$  d'introduction d'air; un indicateur de vide  $n^6$ ; et enfin un robinet  $s^6$ , de même dimension que le robinet  $s$  des autres récipients. La partie cylindrique porte, régnant sur toute sa hauteur, un tube indicateur de niveau représenté en  $v$  sur la figure 2; ce tube est protégé par un contre-tube en cuivre avec rainure sur le devant et présentant une échelle graduée. Ce sixième récipient est muni à l'intérieur d'un appareil refroidisseur et peut avantageusement porter un thermomètre électrique à contact mobile réuni au dehors à une sonnerie électrique; au bas de la partie cylindrique se trouve un robinet de vidange  $x$ .

Le fonctionnement de l'appareil est maintenant facile à comprendre: Pour le mettre en route, on introduit d'abord les matières à travailler dans les cinq premiers récipients  $i^1 i^2 i^3 i^4 i^5$  en ayant soin d'observer certaines proportions suivant leur richesse en tanin et suivant le degré de concentration

qu'on veut obtenir pour les jus; la quantité de matière introduite étant d'autant plus grande qu'elle est moins riche en tanin.

Les écorces en général seront introduites sous forme de mouture ordinaire telles qu'elles sont généralement employées en tannerie. Les sumacs seront employés en feuilles non moulues, c'est-à-dire tels qu'ils sont expédiés. Les bois en général seront introduits sous forme de grosse sciure de 3 à 4 millimètres de côté.

Les cinq récipients étant ainsi chargés de matières la mise en route s'opère comme suit: Chaque récipient reçoit un numéro d'ordre, en commençant par exemple par le récipient  $i^1$  placé à côté de la cuve en bois; ce récipient  $i^1$  porte donc le n° 1; celui placé immédiatement à gauche,  $i^2$ , porte le n° 2 et ainsi de suite jusqu'au n° 5. Chaque récipient est fermé par son couvercle. A ce moment, tous les robinets  $k$  étant ouverts et tous les autres robinets fermés, on actionne la pompe à air pour produire le vide dans tout l'appareil.

Lorsqu'on est arrivé à un degré de vide convenable, on introduit par le robinet  $s^1$  du récipient n° 1



une quantité d'eau suffisante pour que le niveau du liquide arrive à hauteur des deux regards en verre  $l^1 l^1_1$ ; à ce moment on ferme le robinet  $s^1$  et on laisse séjourner le liquide dans le récipient  $i^1$  un temps plus ou moins long suivant la nature des matières à traiter.

On ferme ensuite le robinet  $k^1$  du récipient n° 1; puis on réunit au moyen d'un tube flexible le robinet  $p^1$  du récipient n° 1 au robinet  $s^2$  du récipient n° 2; et l'on ouvre les robinets  $m^1 p^1 s^2$ ; une certaine quantité d'air pénétrant dans le récipient  $i^1$  par son robinet  $m^1$ , chasse le liquide qu'il contient dans le n° 2, où il pénètre par le robinet  $s^2$  et par les tubes  $t^2 u^2$ ; la disposition spéciale de ces tubes à l'intérieur du récipient provoque des remous et des tourbillons du liquide sur les matières actives, ce qui favorise l'extraction du tanin.

Dès que le transvasement est achevé (ce qu'il est facile de constater par les mouvements agités du tube flexible de communication lorsqu'il livre passage à l'air), on ferme les robinets  $m^1 p^1 s^2$ ; on démonte le tube flexible de communication, et on ouvre de nouveau le robinet  $k^1$  du n° 1, pour y refaire le vide; puis on introduit dans ce récipient par le robinet  $s^1$  une nouvelle quantité d'eau jusqu'à la hauteur des regards  $l^1 l^1_1$ . Comme le liquide transvasé du n° 1 dans le n° 2 n'atteint pas la hauteur des regards en verre (et cela à cause du liquide dont les matières du n° 1 sont restées imbibées), on met de nouveau le n° 2 en communication avec le n° 1, de la manière expliquée plus haut après avoir fermé le robinet  $k^1$ , et l'on ouvre le robinet  $m^1$ . Une certaine quantité de liquide repasse au n° 2 jusqu'à ce que le niveau y atteigne les regards en verre. On coupe alors la communication, et on rétablit le niveau au n° 1 en introduisant de l'eau. Les récipients n° 1 et 2 sont ainsi en route.

Les opérations qui viennent d'être décrites sont renouvelées pour le transvasement du liquide du n° 2 au n° 3, et du n° 3 au n° 4, en établissant toujours dans les quatre récipients le niveau jusqu'à la hauteur des regards en verre.

Une fois que les quatre premiers récipients sont en série, et toujours après le temps nécessaire au séjour du liquide dans chaque récipient, on transvase le liquide du n° 4 au n° 5, mais se préoccuper pour ce dernier du niveau. Comme les matières des n° 4, 3, 2 et 1 s'imprègnent d'une quantité égale de liquide, le transvasement du n° 3 au n° 4, du n° 2 au n° 3, et du n° 1 au n° 2, donne du premier coup le niveau voulu dans chaque récipient. Il ne restera

qu'à introduire au n° 1 la quantité d'eau suffisante pour atteindre le niveau des regards  $l^1 l^1_1$ .

La série des cinq récipients se trouve ainsi mise en marche.

Lorsqu'il est resté assez longtemps au contact des matières tannantes, le liquide du n° 5 est transvasé par le robinet  $s^5$  dans le récipient  $i^5$ , où il subit l'opération de clarification, qui sera expliquée plus loin. Le liquide du n° 5 évacué, on transvase le n° 4 au n° 5, le n° 3 au n° 4, le n° 2 au n° 3 et le n° 1 au n° 2. Comme à ce moment les matières du n° 1 sont épuisées (le nombre des récipients a été calculé pour cela), on isole ce récipient en fermant son robinet  $k^1$ ; on y fait rentrer l'air par le robinet  $m^1$ , et on enlève son couvercle à l'aide d'un palan fixé à l'anneau  $j^1$ ; on fait pivoter le récipient autour de ces deux tourillons et on évacue les matières épuisées qu'on renouvelle par une quantité égale de matières neuves; puis on redresse le récipient, et on replace le couvercle; on rouvre le robinet  $k^1$ , pour faire de nouveau le vide dans le récipient  $i^1$  qui prend dès lors le numéro d'ordre 5, tandis que  $i^2$  prend le n° 1,  $i^3$  le n° 2,  $i^4$  le n° 3 et  $i^5$  le n° 4. On fait alors passer le liquide de  $i^5$  dans  $i^1$  où il se trouve au contact de la matière neuve; on transvase  $i^4$  dans  $i^5$ ,  $i^3$  dans  $i^4$ ,  $i^2$  dans  $i^3$ ; enfin dans le récipient  $i^2$  on introduit de l'eau jusqu'au niveau voulu.

Lorsque le liquide du n° 1 est resté suffisamment longtemps au contact des matières tannantes, il est transvasé au n° 6, et on recommence la série des opérations en décalant encore d'un rang les numéros d'ordre des récipients. Il est avantageux, pendant le cours des opérations, de laisser les robinets  $m$  légèrement entr'ouverts, soit pendant la totalité du temps, soit une partie du temps seulement, pour laisser pénétrer à l'intérieur des récipients un léger filet d'air qui se détend en abaissant la température; cet air est aspiré au fur et à mesure par la pompe à air, laquelle est calculée de façon à maintenir dans l'appareil un vide d'environ 75 centimètres; car l'effet du vide ne devient bien efficace que si ce vide est poussé assez loin, et les résultats sont d'autant plus prompts et les jus plus concentrés que le vide obtenu est plus élevé.

Dans les récipients en cuivre  $i^1 i^3 i^4 i^5$ , les matières végétales sous l'action du vide, tendent, en se développant, à surnager. C'est pour éviter cet inconvénient que sont placées dans les couvercles les plaques perforées  $o$ , qui retiennent toute la masse solide dans le liquide. Les plaques perforées  $r$  à la partie inférieure des récipients empêchent les ma-



tières solides de passer d'un récipient dans l'autre, et de boucher les tuyaux.

L'action du vide a pour effet de provoquer la formation d'une écume abondante qui surnage au-dessus du liquide; cette écume est entraînée dans le collecteur *h*, et de là se déverse dans le récipient en bois *a* où elle se ressemble en se convertissant en liquide. Ce liquide, qui contient une certaine proportion de tanin, peut être avantageusement employé au lieu d'eau pour remplir les récipients en cuivre.

Lorsqu'il ne se produit plus d'écume sur la masse liquide des récipients (ce dont on peut se rendre compte en regardant par les regards en verre), c'est que l'opération d'épuisement est terminée; c'est à ce moment que l'on doit procéder aux opérations de transvasement ci-dessus décrites.

Pour activer l'épuisement des matières, il est bon d'ouvrir de temps à autre les robinets *s* de façon à introduire dans les récipients un léger filet d'air, qui remue énergiquement le liquide en produisant des remous de tout sens, et qui par sa détente abaisse encore la température.

Pendant le cours des opérations qui précèdent, certains corps étrangers tels que résines, matières colorantes ou autres impuretés, ont pu être entraînés dans les jus, en même temps que le tanin. Il y a donc lieu de faire subir à ces jus une opération de clarification, et c'est à cet effet qu'est disposé le sixième récipient, où sont envoyés les jus qui ont passé dans les cinq premiers. Dans ce sixième récipient, les jus sont traités à basse température et dans le vide, le froid ainsi que le vide, ayant la propriété de précipiter les corps lourds.

A cet effet, le sixième récipient communique par un robinet *h*<sup>6</sup> et un tuyau métallique flexible avec le collecteur *h*, c'est-à-dire avec la pompe à air qui y fait le vide. Il est en outre muni d'un appareil refroidisseur. Ce refroidisseur peut être par exemple à détente d'air, et se composer, ainsi qu'il est représenté au dessin ci-annexé, d'un faisceau tubulaire *w* en cuivre rouge, ou autre matière inattaquable, présentant une surface réfrigérante convenable. Chacun des tubes de ce faisceau communique par une de ces extrémités avec un tube général vertical *γ*, lequel tube aboutit à son extrémité supérieure au couvercle du récipient *i*<sup>6</sup>, et débouche à l'intérieur de ce récipient, communiquant ainsi avec la pompe à air. A sa seconde extrémité chaque tube du faisceau porte un petit robinet *z* qu'on ouvre plus ou moins: l'air rentre par ces robinets *z* dans le faisceau tubulaire,

dans lequel la pompe fait le vide, et il se détend en produisant un froid plus ou moins intense, et réglable par l'ouverture des robinets.

Le récipient *i*<sup>6</sup> peut encore avantageusement porter à son intérieur un thermomètre électrique à contact mobile qui se trouve lui-même relié à une sonnerie extérieure: on est ainsi prévenu lorsque la température sort des limites que l'on s'est fixées et l'on peut pour la ramener au degré voulu, procéder à un nouveau réglage des robinets de détente d'air.

Les corps étrangers sont précipités dans la partie hémisphérique inférieure du récipient, et les jus clarifiés sont évacués par le robinet de vidange *x* placé au bas de la partie cylindrique.

Il est bien évident que l'appareil ci-dessus décrit pourra subir certaines modifications, soit quant à l'emplacement ou au nombre de ses éléments, soit quant aux détails de construction, sans rien changer au principe de l'invention.

### Production

#### des acides CC-dialcoylbarbituriques

Par E. MERCK [345.496]

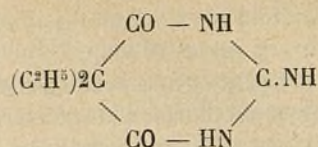
Dans la description annexée à la demande de brevet du 3 juin 1904, il a été montré que les urées dialcoylmalonyliques se forment par le chauffage des urées iminodialcoylmalonyliques avec des acides. Des recherches ultérieures ont donné que les guanidines dialcoylmalonyliques peuvent être transformées en acides dialcoylbarbituriques (urées dialcoylmalonyliques) en chauffant plus fortement et plus longtemps avec des agents capables de séparer l'ammoniaque.

Parmi ces agents il faut citer avant tout: l'acide muriatique ou l'acide sulfurique étendus dans la proportion de 1 à 3 ainsi que l'acide nitrique du poids spécifique de 1,2. A la place des acides minéraux, on peut aussi faire usage d'autres agents capables de séparer l'ammoniaque, comme l'eau seconde ou le lait de chaux, seulement les rendements sont moins élevés.

*Exemple.* — 1 partie de guanidine diéthylmalonylique chauffée pendant une heure à 120 degrés dans le tube scellé avec huit parties d'acide muriatique étendu, se décompose en séparant l'ammoniaque. Le contenu du tube se solidifie par refroidissement en une masse cristalline, qui constitue telle quelle, ou après une seule cristallisation, l'acide diéthylbarbiturique pur fondant à 191 degrés.



La guanidine diéthylmalonylique employée est



soluble dans l'acide muriatique étendu, dans l'acide nitrique et dans l'acide sulfurique ainsi que dans les alcalis en excès. Le corps peut être précipité dans la solution ammoniacale à l'aide de l'acide acétique. Il vaut cependant mieux de faire évaporer l'ammoniaque. On obtient alors de beaux cristaux, qui se décomposent en présence d'une température élevée, sans avoir fondu d'abord.

### Fabrication d'indophénols.

ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION  
[345.099]

Le brevet français 330.388 décrit un procédé de fabrication de produits de la série des indophénols, qui consiste dans la condensation des nitrosophénols avec des amines aromatiques en présence de l'acide sulfurique à 70 p. 100, avec ou sans l'intervention d'un agent condensateur.

La présente invention a pour objet la fabrication d'indophénols par la condensation des nitrophénols avec les amines effectuée en présence de l'acide chlorhydrique concentré ; la réaction peut être ou accélérée par l'addition des agents condensateurs ou ralentie par l'emploi d'un agent diluant.

La formation des indophénols en présence d'un agent qui, comme l'acide chlorhydrique, contient environ 70 p. 100 d'eau est d'autant plus surprenante que, selon toutes les indications connues, les indophénols sont aisément décomposés par des acides dilués.

Les exemples suivants feront comprendre clairement le procédé :

1° On introduit 14 kilogr. 5 du chlorhydrate de l'o-toluidine et 15 kilogrammes de chlorure de zinc dans 200 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 32 p. 100. Le mélange est refroidi et, dès que la température est tombée à environ 10°, on ajoute, en agitant, 12 kilogr. 3 de nitrosophénol en petites portions, en évitant que la température de la masse de réaction ne s'élève pas au-dessus de 10 à 15°. Après que tout le nitrosophénol a disparu, la masse est versée sur de la glace et le produit de la réaction précipité est isolé par filtration.

2° On fait dissoudre 33 kilogrammes de diphenylamine dans 100 kilogrammes d'acide acétique gla-

cial ; après avoir ajouté 240 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré, on introduit, à 20°, 24 kilogr. 5 de nitrosophénol, de telle manière que la température ne dépasse pas 20 à 25°. On agite pendant quelque temps et on verse alors la masse sur de la glace ; le précipité bleu foncé obtenu est filtré et lavé avec de l'eau.

3° En substituant, dans l'exemple 2, au nitrosophénol la quantité équivalente de Nitroso o-crésol, on obtient un produit semblable à celui décrit plus haut.

4° On fait dissoudre 25 kilogrammes de l' $\alpha$ -naphtylamine dans 30 kilogrammes d'acide acétique glacial et on ajoute ensuite, en agitant, 250 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré. On introduit alors 24 kilogr. 6 de nitrosophénol à une température qui ne dépasse pas 10°. Après que le nitrosophénol a disparu, on verse la masse sur de la glace et on sépare le précipité bleu rouge obtenu des eaux mères par filtration.

5° On fait dissoudre, dans 300 kilogrammes d'acide chlorhydrique, 34 kilogr. 2 d'éthyl- $\alpha$ -naphtylamine et on ajoute ensuite, à la température de 10°, en petites portions, 24 kilogr. 6 de nitrosophénol. On agite pendant quelque temps et on verse la masse sur de la glace. L'indophénol, obtenu de cette manière, se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge violet.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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