

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° 184

TOME XVI

AVRIL 1903

La fabrication industrielle de l'acide nitrique

Par M. G. HALPHEN

Depuis que l'industrie chimique, et en particulier celle des explosifs a réclamé la livraison d'acides nitriques riches, la fabrication industrielle de ce produit a subi d'importantes modifications. Les lecteurs de cette revue ont été informés en temps utile et des perfectionnements apportés à l'ancien procédé (1) et des tentatives faites dans des voies nouvelles soit pour profiter de l'azote et de l'oxygène contenus dans l'air atmosphérique (2), soit pour transformer les nitrates en acide nitrique avec le concours de l'oxyde ferrique (3).

Mais jusqu'à présent l'ancien procédé de fabrication qui consiste à décomposer les nitrates par l'acide sulfurique a résisté victorieusement, et les perfectionnements apportés tant dans la conduite des opérations que dans la construction des appareils lui ont permis de s'assouplir aux nouvelles exigences et de produire des acides à la fois assez concentrés et suffisamment purs pour répondre aux désirs des demandeurs.

Les cornues dans lesquelles s'effectue la décomposition n'ont pas subi de modifications importantes ;

on tend toutefois à en augmenter la contenance de façon à leur permettre de décomposer en une seule opération une demi tonne de nitre et quelquefois plus. L'écoulement du bisulfate résiduel s'effectue par une ouverture *ad hoc*. On y charge le nitre et l'acide dans les proportions habituelles que l'usage a fait respecter, et les modifications proposées en vue de faire varier le régime de l'addition de l'acide ne semblent pas bien particulières (4).

Par contre, les systèmes de condensation et de purification ont fait l'objet de très intéressantes études et les nouvelles applications qui en sont résultées ont réalisé de très réels progrès.

On peut affirmer aujourd'hui, que l'ancien procédé de condensation de l'acide au moyen de touries, aussi bien que l'ancien principe de réfrigération par l'air ont vécu. Le refroidissement est produit actuellement par l'eau, ce qui nécessite une modification obligatoire dans la forme et la construction de l'appareil de condensation que l'on fabrique maintenant avec des matériaux de meilleure qualité en ce sens qu'ils présentent plus de résistance aux acides et à la chaleur. On trouve souvent avantageux d'employer, pour refroidir, un système mixte à air et à eau relié à une tour de régénération dans laquelle le liquide nitrique est constamment puisé dans le bas de l'ap-

(1) *Revue de chimie industrielle*, 1902, p. 90.

(2) *Ibid.*, 1904, p. 137 et 260.

(3) *Ibid.*, 1902, p. 312.

(4) Valentiner et Schwartz, brevet allemand du 7 janvier 1902.

pareil, puis déversé de haut en bas de façon à lui permettre d'absorber les vapeurs acides et de s'enrichir progressivement jusqu'à avoir la densité de 1,38 et plus.

La purification de l'acide, notamment en ce qui concerne l'élimination des composés oxygénés de l'azote et du chlore est obtenue par condensation partielle ; comme autrefois, l'élimination du peroxyde d'azote est souvent réalisée par addition d'eau à l'acide monohydraté. On sait que, suivant la température, l'eau décompose cet oxyde supérieur en donnant, à côté d'acide nitrique, soit du bioxyde d'azote, soit de l'acide azoteux capables de reproduire avec l'oxygène de l'air du peroxyde d'azote. Mais, chaque fois qu'une semblable régénération se produit la quantité de peroxyde d'azote initiale se trouve diminuée (puisqu'à côté de bioxyde d'azote ou d'acide azoteux il se forme de l'acide nitrique) de sorte qu'au bout d'un certain nombre de transformations successives tout le peroxyde d'azote se trouve être transformé en acide azotique.

On a bien essayé aussi, à la vérité, d'éliminer cet oxyde supérieur en refroidissant rapidement le monohydrate qui, dans ces conditions, se condense sans absorber de quantités appréciables de composés oxygénés de l'azote ; les résultats obtenus de cette façon ont été, paraît-il, tout à fait satisfaisants et l'on est d'accord pour penser que si ce procédé ne s'est pas répandu davantage il faut en rechercher la cause dans la complexité des systèmes, et la difficulté de trouver les matériaux nécessaires pour les constituer.

Les modifications les plus importantes ont été réalisées d'une part par le Dr Valentiner, et d'autre part par Rohrmann et Guttman.

On se souvient que l'idée directrice est, dans le procédé Valentiner, la distillation dans le vide. La cornue dans laquelle s'effectue la décomposition du nitrate par l'acide sulfurique, aussi bien que l'ensemble de l'appareil de condensation sont réunis à une pompe à eau, dispositif qui permet de fabriquer sous une pression très réduite. La condensation s'effectue dans des serpentins refroidis par l'eau, et un système de touries placées entre les réfrigérants et la pompe empêche les vapeurs non condensées de venir attaquer l'appareil de raréfaction. Les avantages de ce procédé sont multiples, il y a lieu de citer en particulier les suivants :

1° Par suite du vide existant dans l'appareil, aucune vapeur ne peut se répandre au dehors en passant par des joints incomplètement étanches ;

2° On obtient un acide à titre élevé, ne contenant

presque pas de chlore ni d'oxydes d'azote et pas du tout d'acide sulfurique ou de fer.

Le procédé Rohrmann-Guttman procède d'un autre principe et présente trois caractéristiques :

1° En envoyant dans le canal de fumée, entre les cornues et le système condenseur, un jet d'air comprimé chaud et divisé, on assure la transformation en acide nitrique d'une fraction très notable de l'acide hyponitrique formé aux dépens de l'acide nitrique, et on purifie du même coup les gaz envoyés au condenseur ;

2° La condensation de l'acide s'effectue dans un milieu qui est maintenu à une température assez basse pour permettre à l'acide azotique de s'y déposer et assez haute pour que ni l'eau, ni l'acide hyponitrique ne puissent s'y rassembler ;

3° La tour absorbante qui termine l'appareil, produit le mélange des gaz non condensés avec de l'eau ; elle transforme par suite le bioxyde d'azote en acide nitrique. Quant au chlore, il est chassé de l'acide faible et chaud et passe dans l'atmosphère. Les produits acides obtenus dans cette tour peuvent être versés dans la cornue de décomposition avec la charge de l'opération suivante et fournir ainsi de l'acide à haut titre.

Par l'application de ce système, on obtient de l'acide à haut titre (96,5 0/0 de monohydrate) et au moins aussi pur que dans le procédé précédent ; il est, en particulier, exempt de chlore.

A la Compagnie chimique « Martin Kalbfleisch », on met en œuvre un procédé qui présente, avec le précédent, certaines analogies :

Les cornues de décomposition sont reliées, par le fond, avec une tour de purification remplie de matériaux résistants aux acides. Cette tour est, elle-même, réunie, par sa partie supérieure, avec un condenseur en poterie refroidi par de l'eau. L'acide recueilli dans ce condenseur est impur ; on le ramène à la partie supérieure de la tour de purification dans laquelle on le fait couler sous forme de minces filets qui se distribuent sur les matières réfractaires. Là, il est soumis à l'action des vapeurs chaudes qui proviennent des chaudières de distillation ; grâce à l'échauffement qui en résulte, les composés oxygénés de l'azote, aussi bien que le chlore sont expulsés et l'on recueille, à la base de la tour de purification, de l'acide purifié qui s'écoule, à travers un réfrigérant, dans une conduite qui le distribue dans des réservoirs d'emmagasinage.

Quant aux gaz qui n'ont pu être retenus dans le condensateur, ils pénètrent par le bas, dans une tour

d'absorption où ils rencontrent, circulant en sens inverse, un jet de liquide absorbant : acide sulfurique (qui sera plus tard employé dans le Glover pour produire l'acide sulfurique) ou eau. Dans ce dernier cas, on obtient une solution étendue d'acide nitrique qui peut être employée, par exemple, pour produire du nitrate d'ammoniaque.

D'après les renseignements qui m'ont été communiqués, l'application de ce procédé a donné pour de l'acide destiné à la fabrication des explosifs, et en partant du nitrate de soude qui n'avait pas été préalablement desséché, et d'acide sulfurique renfermant 95 0/0 de monohydrate, un rendement presque théorique dont 97 0/0 de la production sous forme d'acide azotique à 96 0/0 d'acide monohydraté et contenant 1 0/0 d'oxydes inférieurs d'azote, évalués en anhydride azoteux.

PROPRIÉTÉS DE QUELQUES COPALS AFRICAINS

L'Afrique produit les copals les plus durs et les plus estimés. Mais on rencontre également dans cette partie du monde des copals tendres et demi-durs. Quelques-uns, comme les copals de Benguela et d'Angola (variété rouge), sont assez estimés, et nous nous réservons de les décrire plus tard étant donné qu'ils sont plus ou moins connus actuellement et que beaucoup d'industriels les utilisent dans la fabrication des vernis gras.

Certaines variétés, moins connues, et que l'on trouve principalement sur le marché allemand, ont attiré notre attention, en raison du très petit nombre de renseignements fournis sur eux par la littérature spéciale. Ce sont les copals dénommés : Kamerun, Kissel et Accra.

KAMERUN. — Ce copal provient du Cameroun, colonie allemande de l'Afrique occidentale. Cette colonie, comprise entre le Niger anglais et le Congo français, s'étend du golfe de Guinée au lac Tchad. Les Allemands ont commencé à exploiter le pays en 1860 et l'ont annexé en 1884.

Le copal de Kamerun se présente sous l'aspect de morceaux inégaux. Certains sont mamelonnés, d'autres plats et lisses. La couleur varie du jaune paille au jaune rougeâtre ; la cassure est vitreuse et très brillante. Les morceaux sont durs, difficiles à casser, leur odeur est légèrement poivrée. Le commerce livre ce copal assez propre. Sous l'action de la chaleur, il se ramollit vers 100° et entre en fusion à 150°.

Les déterminations ordinaires nous ont donné les résultats suivants :

D ₂₇	1,052
Chiffre de l'acide . . .	159,7
Indice de Kottstorfer . .	70

L'acide sulfurique 66 l'attaque immédiatement en donnant une solution jaune orangé au début. Au bout de 24 heures, l'attaque est complète et fournit une solution rouge donnant, par agitation, une mousse jaune foncée.

Les principaux dissolvants agissent de la façon suivante :

Alcool éthylique. — Employé en excès, à l'ébullition, 43 0/0 du copal entrent en dissolution en donnant une dissolution jaune et trouble à chaud. L'insoluble est composé de parties friables et de parties dures et brillantes, jaune foncé.

Ether sulfurique. — En employant 15 parties de copal pour 100 de dissolvant, à l'ébullition, on arrive à dissoudre 44 0/0. L'insoluble est extrêmement friable, blanc jaunâtre.

Benzène. — Dans les mêmes conditions, le benzène ne dissout que 28 0/0, en laissant un insoluble rougeâtre, dur et brillant.

Acétone. — Donne une solution trouble à chaud, claire par refroidissement. 40 0/0 du copal entrent en dissolution. L'insoluble est jaune pâle, très friable.

Essence de térébenthine. — Solution jaune pâle contenant seulement 21 0/0 de copal traité. L'insoluble est rouge, brun foncé, compact, dur et brillant.

KISSEL. — Il ne nous a pas été possible de connaître l'origine exacte de ce copal. Morceaux irréguliers, plats ou arrondis, ayant l'apparence de cailloux roulés, d'où le nom, donné quelquefois à cette variété, de *gomme caillou*. Certains morceaux sont très blancs, d'autres jaune rougeâtre, se cassant très facilement. La cassure est vitreuse, très brillante. Le copal n'a aucune odeur. Les lots commerciaux renferment peu d'impuretés.

La chaleur agit plus rapidement que sur le copal de Kamerun. A 65° on constate un ramollissement et la fusion a lieu à 110°.

Les constantes sont données ci-dessous :

D ₂₇	1,066
Chiffre de l'acide . . .	70,4
Indice de Kottstorfer . .	117,8

L'action de l'acide sulfurique est immédiate. Après 24 heures, la dissolution est totale et la solution rouge foncé donne, par agitation, une mousse chocolat.

Alcool éthylique. — En grand excès, à l'ébullition, la dissolution tient 50 0/0 du copal mis en œuvre. L'insoluble est jaune, dur et brillant.

Ether sulfurique. — On arrive à dissoudre 57 0/0 en laissant un insoluble jaune et friable.

Benzène. — 39 0/0 du copal entrent en dissolution. L'insoluble est jaune clair, dur et brillant.

Acétone. — L'insoluble est toujours un peu mou, en raison des difficultés qu'on éprouve à chasser tout le dissolvant. Cet insoluble représente 50 0/0.

Essence de térébenthine. — On ne peut dissoudre que 20 0/0 du copal. L'insoluble est dur et brillant.

ACCRA. — Cette variété vient de la Guinée d'Afrique, sur la Côte d'Or, et tire son nom d'une ville de cette contrée : *Accra* ou *Akra*.

Les morceaux sont irréguliers, de forme allongée, d'un blanc légèrement jaunâtre. La nuance est très homogène ; la cassure brillante, vitreuse ou opaque. L'ensemble est très propre. Les morceaux se cassent facilement, leur odeur est fortement poivrée ; quelques-uns sont laiteux.

L'acide sulfurique 66 attaque rapidement le copal. La solution est rouge foncé au début. Quand l'attaque est complète, la solution est rouge brun, très foncée ; l'agitation donne une mousse rouge.

Vers 75°, le copal se ramollit. Il fond à 120°. Les constantes sont les suivantes :

D_{27}	1,033
Chiffre de l'acide . . .	97,8
Indice de Kottstorfer .	140

Alcool éthylique. — Avec un excès de dissolvant, on peut arriver à dissoudre 90 0/0 du copal. La solution est légèrement jaunâtre. L'insoluble est jaune pâle, friable, avec des parties dures.

Ether sulfurique. — Solution incolore, insoluble jaunâtre, extrêmement friable. La solution renferme 56 0/0 du copal.

Benzène. — Insoluble jaune, dur, brillant, compact, avec parties friables. 33 0/0 du copal entrent en dissolution.

Acétone. — La solution obtenue est un liquide opalin, infiltrable, contenant 54 0/0 de résine. L'insoluble est blanc jaunâtre, très friable.

Essence de térébenthine. — 20 0/0 du copal seulement entrent en dissolution, en fournissant une solution jaune. L'insoluble est rougeâtre, dur, brillant et compact.

Voici, d'ailleurs, pour les trois copals étudiés, les insolubles que l'on obtient avec divers liquides

organiques, en opérant dans les mêmes conditions (1) :

	Kamerun	Kissel	Accra
	0/0	0/0	0/0
Alcool éthylique . . .	66,70	57,40	47,80
» méthylque . . .	78	65,50	62,80
» amylique . . .	19,20	8,50	4,10
Ether ordinaire . . .	55,80	42,60	44
Chloroforme . . .	66,60	56,60	66
Benzène . . .	71,80	61,60	66,90
Acétone . . .	60,50	49,50	45,80
Essence de térébenthine .	78,60	79,60	79,70
Aldéhyde benzoïque . .	22,80	11,60	10,10
Aniline . . .	8,40	5,70	2,50
Acétate d'amyle . . .	12	10	7,40
Tétrachlorure de carbone.	73,70	69,90	80,30

En examinant ce tableau, on peut constater que certains dissolvants, l'aniline et l'alcool amylique, par exemple, donnent des solutions que l'on peut considérer comme parfaites, eu égard aux impuretés que contiennent toujours les copals.

Ces dissolutions sont loin de constituer des vernis. Cela tendrait à infirmer le fait avancé par certains auteurs qui ont déclaré que le plus grand pas accompli dans l'industrie des vernis serait de trouver un dissolvant parfait des copals.

Nous avons préparé quelques vernis avec les copals dont nous venons de donner les caractères : le Kamerun donne seul d'assez bons vernis. C'est le copal qui, en général, résiste le mieux à l'action des dissolvants employés.

CH. COFFIGNIER.

ANTI-TARTRES ET DÉSINCROUSTANTS

L'ennemi principal des générateurs de vapeur est bien le tartre ou incrustations produites par le dépôt constant des sels de l'eau se précipitant pendant l'ébullition. Ce précipité est d'autant plus abondant que l'eau employée, possède un degré hydrotimétrique plus élevé.

Dans les très importantes usines où il y a de nombreux groupes de chaudières, ou dans les industries où l'on a besoin d'eau presque pure ne titrant pas plus de 4 ou 5 degrés, les teintureriers, tanneries ou papeteries, on utilise pour précipiter les sels de l'eau des appareils appelés « épurateurs d'eau ». Ces

(1) *Bulletin de la Société chimique*, année 1905, t. XXXIII, page 169.

appareils épurent l'eau mécaniquement et chimiquement par le carbonate de soude et la chaux. L'eau sortie des épurateurs titre ordinairement 2 à 3 degrés.

Outre que ces appareils d'épuration sont très volumineux, partant très encombrants, ils coûtent un prix très élevé et ne se sont pas vulgarisés dans l'industrie.

Les industriels utilisent tous pour prévenir l'adhérence du tartre dans leurs chaudières, des « désincrusters » ou des « anti-tartres », plus ou moins variables dans leur composition.

Les anti-tartres les plus connus sont les extraits tanniques et parmi ceux-ci, le plus employé, parce que le moins cher, est l'extrait de châtaignier.

Un bon anti-tartre doit avoir les caractères et qualités suivantes : Il doit être neutre, ne donnant aucun dégagement d'acides libres à l'ébullition, pour respecter tous les organes de la machine et de la chaudière.

Il faut qu'il soit soluble dans toutes proportions dans l'eau, afin de pouvoir l'employer à n'importe quel moment de marche, soit en l'assimilant à l'eau par la bache alimentaire, soit en l'introduisant par les injecteurs « Giffard » et autres.

Le produit qui est le plus employé par les grandes compagnies de navigation et de chemins de fer est un tannate de soude qui sous un nom ronflant, est vendu très cher, mais donne de bons résultats.

Il m'a été donné de faire l'étude de ce produit et de l'analyser, je veux en indiquer la composition et la façon pratique de le fabriquer, afin de permettre aux industriels d'avoir un « désincruster » qu'ils pourront employer avec confiance et leur revenant 5 ou 6 fois au minimum meilleur marché que le prix couramment vendu aux consommateurs.

Dans une cuve en bois d'une capacité d'un millier de litres, munie d'un serpentín en fer ou en plomb, pour permettre un barbotage de vapeur, on met deux cents litres d'eau ; on ajoute cinquante kilos de mélasse de sucrerie, deux cents kilos de carbonate de soude Solvay, que l'on fait dissoudre en envoyant dans la cuve un jet continu de vapeur ; quand la dissolution est complète, on verse petit à petit, en prenant des précautions par suite de la mousse produite par le dégagement d'acide carbonique, deux cents litres d'extrait de châtaignier à 27 degrés Beaumé.

Le mélange de ces produits intimement faits, on laisse refroidir et on peut employer ce produit proportionnellement aux quantités de sels à neutraliser. Exemple :

Soit une chaudière consommant par mois 30.000 kilos de charbon et alimentée avec une eau marquant 28 degrés hydrotimétriques, ce qui représente 0 gr. 28 de sels de chaux par litre d'eau ou 280 gr. par mètre cube.

Il faut d'abord établir la quantité de sels que déposeront les eaux vaporisées pendant un mois.

La vaporisation moyenne étant de 6 litres par kilog. de charbon brûlé, nous avons : $30.000 \times 6 = 180.000$ litres ou 180 mètres cubes. Une eau contenant 280 gr. de sels par mètre cube, nous aurons en vaporisant 180 m³ : $180 \times 0,280 = 50.400$ soit 50 kilos 400 grammes de dépôt, adhérent aux tôles de la chaudière pendant un mois de marche.

L'expérience a prouvé que un kilog. de produit dont je donne la formule, neutralise 2 kilos 500 gr. de sels ; nous pouvons en déduire que pour 30.000 kilos de charbon brûlé, il faudra en employer 20 kilos soit pour une eau titrant 28° hydrotimétriques, un kilog. par 1.500 kilos de charbon brûlé et par jour.

Il est préférable d'introduire dans les bouilleurs et chaudières, la dose équivalente à la consommation d'une semaine et je recommande d'avoir soin de faire une extraction partielle d'un dixième environ du contenu des bouilleurs et chaudières « à basse pression » si la vidange se fait par le bas, et à « haute pression » dans le cas contraire, avant l'introduction de « l'anti-tartre ».

Cette extraction a pour but de chasser hors des appareils les sels transformés en boue. Ce tannate de soude sucré, ne « désincruster » pas, il prévient les incrustations, il agit en modifiant la cristallisation des sels de l'eau, et par suite, il empêche d'adhérer aux anciennes incrustations ; ces dernières se fendillent et tombent d'elles-mêmes sous l'action de la dilatation des tôles.

Par l'emploi de ce produit l'adhérence des sels est supprimée, les sels précipités sous forme caséuse deviennent une matière hygrométrique essentiellement conductrice de la chaleur ; partant plus de danger d'explosion et enfin économie de combustible pouvant se chiffrer de 15 à 20 p. 100.

Indépendamment de son action d'empêcher la cristallisation des sels de l'eau, un bon anti-tartre — et plus particulièrement celui là — doit saponifier ou diviser à l'infini les matières oléagineuses introduites par l'eau d'alimentation dans les chaudières. Celui que je conseille empêche leur adhérence aux tôles, et, par conséquent, il évite la formation des couches isolantes toujours très dangereuses.

On obtient aussi une production de vapeur régulière, sans soubressauts ni tumulte.

Dans la Marine Nationale, on emploie des plaques de zinc que l'on place dans les générateurs ; mais ces plaques se couvrent rapidement d'une couche de tartre qui les isole et les rend au bout de très peu de temps, à peu près inutiles contre la corrosion. Elles s'usent très vite et doivent être remplacées, à grands frais après un service assez court.

Les Anglais importent depuis quelque temps, un produit à base de chlorure de zinc et de potasse, lequel employé comme anti-tartre, donne d'assez bons résultats.

C'est en un mot le succédané le plus effectif et le plus économique des plaques de zinc. Son action galvanique identique s'exerce plus efficacement et sur tous les points de la chaudière puisque, liquide, il est intimement mélangé à la masse d'eau du générateur.

Certaines grandes compagnies de chemins de fer emploient avec succès l'aluminate de baryum comme désincrustant.

La proportion à employer est, comme toujours basée sur le degré hydrotimétrique de l'eau et la quantité d'eau vaporisée.

L'aluminate de baryum est employé à l'état solide. La dissolution d'aluminate de baryte est utilisée à 5 degrés Beaumé. Le dosage à introduire dans l'eau des tenders se calcule par la formule empirique suivante : $X = \left(A + B - \frac{A}{4} \right)^{10}$ dans laquelle A = le degré hydrotimétrique de l'eau employée, B = le degré permanent de l'eau employée.

(Le degré hydrotimétrique permanent est celui obtenu après l'ébullition sans concentration de l'eau analysée, pour précipiter les carbonates de chaux et de magnésie).

Pour préparer la solution d'aluminate de baryte il faut : 1° Un fût A défoncé contenant 150 à 200 litres ;

2° Un fût B contenant 270 à 280 litres ;

3° Un robinet C piqué à 0 m. 10 du fond du fût A ;

4° Un tuyau de vapeur de 15 à 20 mm. de diamètre D, pour barbotage ;

5° Une spatule de fer (pelle de forge) pour remuer la matière ;

6° Un aréomètre Beaumé gradué de 10° à 15°.

Dans le fût A on verse 100 litres d'eau qu'on amène à ébullition par un barbotage de vapeur, dont l'eau de condensation complète 125 litres.

Quand l'eau est bouillante on y jette 25 kilos de

frittes d'aluminate de baryum que l'on remue énergiquement pendant un quart d'heure environ avec la spatule ; on laisse reposer un quart d'heure et l'on décante dans le fût B une solution qui titre à froid 6 à 7° Beaumé.

On remet la même quantité d'eau sur les matières, on opère de la même façon et l'on obtient encore 125 litres de solution titrant à froid 3 à 4° Beaumé, qu'on décante également dans le fût B. Les deux solutions réunies font 250 litres à 5° Beaumé (saturation).

Après la première opération, si on ne commence pas la seconde immédiatement, il arrive que les matières forment un colmatage assez solide au fond du fût A ; dans ce cas il faut le briser en frappant avec la spatule en bout de manière à bien le diviser en petits fragments qui par l'agitation doivent revenir pulvérulents.

Quand les matières sont bien épuisées, c'est-à-dire qu'elles ne contiennent plus ni alumine ni baryte, le résidu reste toujours boueux sans se durcir jamais. L'on peut employer un malaxeur dans le genre de celui préconisé par l'Ingénieur de la maison Asselin pour activer l'opération, au lieu de le faire à bras.

Pour employer rationnellement la solution d'aluminate de baryte, on constitue un litre d'eau en mélangeant les eaux des diverses prises d'eau dans la proportion approximative où elles sont employées par les machines. On détermine ensuite le degré hydrotimétrique du mélange et l'on déduit la quantité de solution d'aluminate à mettre soit dans la chaudière, soit dans les soutes à eau.

Etant donné qu'il faut employer environ 10 grammes de solution par mètre cube d'eau et par degré hydrotimétrique.

Exemple :

La chaudière contient 2 m³ d'eau et les soutes 3 m³ à 20° hydrotimétriques : il faudra pour la chaudière :

$$2 \times 10 \text{ gr.} \times 20^\circ = 0 \text{ k. } 400$$

et pour les soutes :

$$3 \times 0,010 \times 20 = 0 \text{ k. } 600.$$

Chaque fois que l'on mettra un mètre cube d'eau dans les soutes il faudra ajouter 0.200 gr. de solution.

Ce dosage n'est pas absolu, c'est un point de départ sensiblement vrai ; il est modifiable en plus ou en moins selon le résultat constaté à la vidange de la chaudière.

Il peut être employé dans les chaudières neuves et non entartrées ; lorsqu'on opère sur des chaudières

fortement entartrées, on peut au début et pendant 20 ou 25 jours l'employer double et ensuite employer le dosage normal ci-dessus.

L'augmentation du dosage ne présente pas d'inconvénients, l'aluminate de baryte n'occasionnant pas d'émulsion dans les chaudières, tandis qu'il s'en produit avec les désincrusters à base de carbonate de soude et d'extrait de châtaigner dès que l'on dépasse la dose habituelle. En outre l'aluminate de baryte à la dose ci-dessus est beaucoup plus efficace ; il agit sur les dépôts anciens qu'il désagrège, et aide ainsi le décollement du tartre dû à l'action mécanique des dilatations et retraites successifs des parties constitutives de la chaudière.

L'aluminate de baryte coûte actuellement en gros de 60 à 70 francs les 90 kilos. A ce prix il est de beaucoup plus intéressant d'employer comme désincruster le tannate de soude dont j'ai plus haut donné la formule qui revient meilleur marché, plus facile à se procurer, plus simple à employer et à mon avis beaucoup plus énergique.

CHARLES BARON.

Installation d'une briqueterie moderne

L'installation représentée par les figures 1, 2 et 3 a été faite pour le compte de l'empereur d'Allemagne ; elle peut être citée comme modèle pour une briqueterie de moyenne importance.

Elle a été exécutée entièrement, construction des bâtiments, montage des machines et mise en marche en deux mois, ce qui peut être considéré comme un tour de force.

On a recherché une production intensive en tenant compte des matières premières disponibles qui sont, en partie, maigres ou plastiques ou très tenaces ou, encore, dans les couches inférieures, d'un aspect analogue à celui de l'asphalte.

La meilleure qualité de matière première, se trouve dans les couches inférieures, elle exige un double passage aux cylindres, et un traitement supplémentaire au coupoir à argile et au mélangeur.

Le travail est fait de la manière suivante : au moyen d'un élévateur à chaîne sans fin (*v*), la matière est transportée de la glaissière et jetée sur le plancher supérieur (*u*) du bâtiment des presses.

Comme il faut adopter des mélanges bien déterminés en vue de l'exploitation régulière du gisement et de l'obtention d'une teinte uniforme, les différentes couches d'argile doivent être assorties dès leur

extraction et être combinées en proportions correspondant au mélange favorable.

Du plancher où elle se trouvait, la matière est envoyée au jeu supérieur de cylindres (*p*), qui broie et concasse les petits blocs d'argile, puis amenée dans le coupoir (*o*) qui mélange la matière et la transforme en une masse homogène tout à fait régulière.

Du mélangeur, cette masse est conduite à un nouveau jeu de cylindres (*n*), qui la broie très finement, pulvérise les petits grains subsistants, et la renvoie à la presse (*m*). Cette dernière triture la matière à nouveau et la fait sortir, par pression, sous la forme d'un pain continu de son extrémité antérieure, où le pain est tranché en briques séparées, au moyen d'une table coupante.

La grande presse (*m*) sert exclusivement à la fabrication des briques, tandis que dans la presse (*q*) on peut fabriquer des briques perforées, des tuiles, des tuyaux de drainages et divers objets moins grossiers. Dans ce but, la matière doit tout d'abord passer par la grosse machinerie, puis être divisée en gros blocs et abandonnée au repos pendant trois jours environ.

Après ce « mûrissage », les blocs sont transformés dans la petite presse (*q*) en tuyaux de drainage, tuiles, etc.

Les puits, hangars de séchage et les divers ateliers sont puissamment éclairés à l'électricité.

L'ensemble de l'installation, représenté en perspective ci-après, occupe un espace de 19 mètres sur 17 mètres, et le bâtiment des presses a deux étages ; les chambres des générateurs, les emplacements des machines à vapeur et les locaux d'habitation pour les chefs et les ouvriers n'ont qu'un étage. La construction intérieure est faite, en vue d'assurer la fixité de la transmission, sur des colonnes de fonte reliées par des fermes en fer. Du puits, les wagonnets d'alimentation passent sur un plan incliné au-dessus de la chambre des machines pour se rendre au plancher supérieur du bâtiment des presses.

La partie mécanique comporte les machines et appareils suivants :

1° Une presse à briques, pour un rendement horaire de 2.500 à 3.000 briques normales.

La construction permet le déplacement du cylindre de la presse dans le sens de l'axe, dans le but de régler la compression de la matière que l'on traite, ainsi que le réglage. En desserrant les boulons, les deux moitiés du cylindre de la presse peuvent être rabattues, en haut et en bas, de sorte que l'arbre des couteaux est rendu entièrement libre. Ce dernier est

en acier et les couteaux sont fixés sur un axe à huit pans, si bien qu'ils peuvent être changés par n'importe quel ouvrier sans desserrer de coins.

Les parties mobiles et exposées à l'usure sont en acier et les couteaux sont en acier-diamant. A la presse appartiennent : une table à couper, avec arrosage de plateaux (ou un système à rouleaux de feutre), ainsi que deux mouleurs à briques normales ;

2° Un jeu de cylindres pour achever la pulvérisation, avec des cylindres de fonte, tournés sur un tour spécial, de 600 mm. de diamètre et 450 mm. de longueur. Ces cylindres sont munis d'enveloppes changeables, d'axes puissants en acier et de larges coussinets ;

3° Un coupoir-mélangeur à argile, fermé, de 600 mm. de diamètre ;

4° Un jeu de cylindres pour le premier broyage des matières sortant du puits, avec des cylindres de fonte, de 700 mm. de diamètre et 450 mm. de longueur avec enveloppes remplaçables. Ce jeu de cylindres est établi d'une manière extrêmement stable et actionné par un engrenage formé de roues d'acier ;

5° Une presse pour la fabrication des tuiles et de tuyaux de drainage, avec un mécanisme d'alimentation, avec, en plus, une pièce de sortie, en bronze,

moulant la masse en forme de tuile, et cinq pièces de sortie-moulant les tuyaux de drainage ;

6° Un élévateur à chaîne sans fin pour conduire les wagonnets chargés d'argile du puits au plancher supérieur. L'appareil consiste : en haut, en une machine qui le met en mouvement, avec une grande roue pour la chaîne, un tambour d'enroulement et une chaîne d'environ 200 mètres avec rouleaux intermédiaires ;

7° Une machine à vapeur horizontale à haute pression de 60 chevaux-vapeur effectifs, 100 tours par minute ;

8° Une chaudière à vapeur, système Cornwall, de 65 m² de surface de chauffe et 8 atmosphères de pression ;

9° Un petit cheval-vapeur servant de pompe accessoire d'alimentation, et utilisé pour remplir le réservoir à eau. Il possède des réservoirs à air et un ajustage à vis pour pouvoir être employé en cas d'incendie. Cette pompe est toujours prête à fonctionner puisqu'il suffit pour la mettre en marche d'une pression d'une demi-atmosphère et que cette pression subsiste la nuit ;

10° Une installation électrique pour l'éclairage.

La mise en mouvement et l'arrêt des diverses machines se fait au moyen de contacts électriques sur le « tableau de distribution » ; si bien que pour

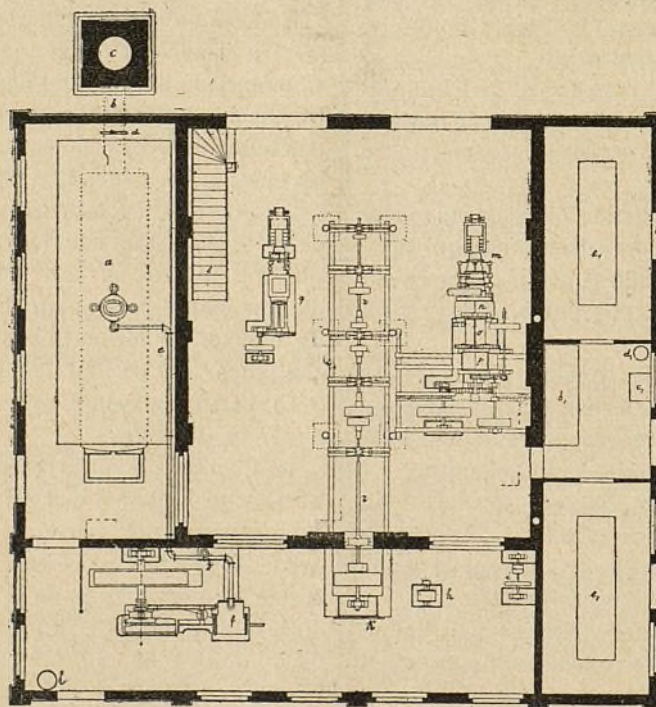


Fig. 1. — Plan du rez-de-chaussée de l'usine.

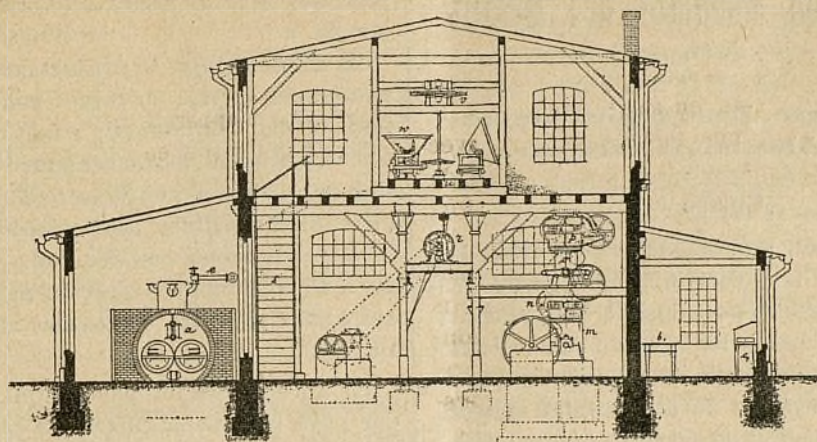


Fig. 2. — Coupe transversale.

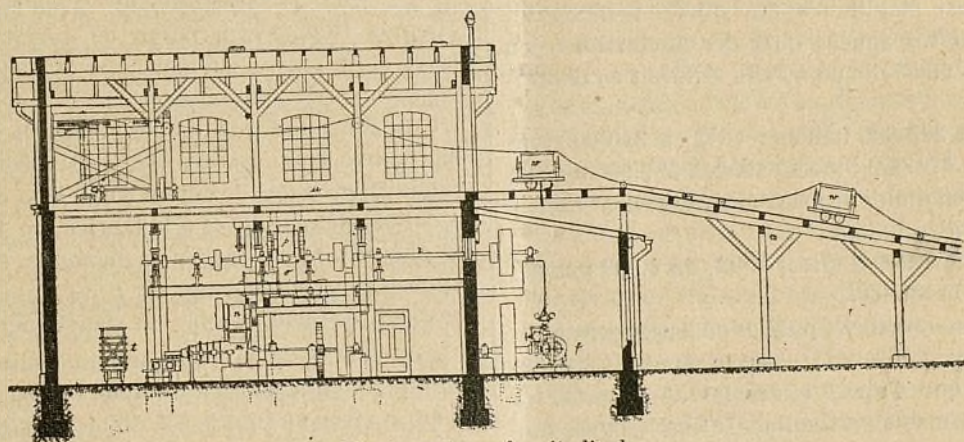


Fig. 3. — Coupe longitudinale.

LÉGENDE DES FIGURES

I. — Salle des chaudières et machines

- a Chaudière à deux tuyaux à flammes, de 65 m² de surface de chauffe ; pression, 8 atmosphères ;
- b Orifice de la cheminée ;
- c Cheminée ;
- d Registre de la cheminée ;
- e Conduite de la vapeur à la machine ;
- f Machine à vapeur horizontale à haute pression ; diamètre du cylindre 350 mm. ; course 600 mm., distribution système Rider ;
- g Echappement ;
- h Dynamo pour la production de la lumière électrique ;
- i Transmission intermédiaire ;
- k Tableau de distribution ;
- l Réservoir à eau chaude.

II. — Chambre des presses

α (res-de-chaussée)

- m Machine à briques brevetée pour briques normales ;
 - n Jeu de cylindres pour broyage fin ;
 - o Coupoir-mélangeur à argile ;
 - p Jeu de cylindres pour broyage préalable ;
 - q Presse brevetée pour tuiles et tuyaux de drainage ;
 - r Transmission principale ;
 - s Escalier ;
 - t Chariot à étages pour les briques.
- β (premier étage)
- u Plancher de déversement ;
 - v Élévateur d'argile à chaîne sans fin pour la traction des wagonnets ;
 - w Wagonnets à bascule, 3/4 de m³ de capacité ;
 - x Plaques tournantes ;
 - y Dispositif d'introduction dans la presse ;
 - z Réservoir à eau de 3.000 litres ;
 - a₁ Plan incliné.

éviter des accidents éventuels, on peut produire un arrêt instantané de n'importe quelle machine.

Toutes les poulies folles sont supprimées et rem-

placées par des cônes de friction ; l'embrayage et le débrayage sont ainsi très sûrs et très doux, et l'usure des courroies est notablement diminuée.

La Production Mondiale des Métaux

(Suite)

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

Cuivre

En nous basant sur les évaluations de la «Metallgesellschaft» et de la «Metallurgische Gesellschaft A. G.» dont les recueils statistiques très documentés nous ont permis d'établir les bases de l'étude économique présente, la production a été calculée d'après le cuivre brut provenant de la fonte des minerais étrangers et indigènes et de produits intermédiaires ainsi que sur les arrivages du cuivre raffiné et non raffiné. Il semble que la production disponible pour l'Europe ainsi établie n'a été sujette pendant les quatre dernières années qu'à des fluctuations peu importantes étant donné qu'elle s'élevait en chiffres ronds :

En 1903, à 333.000 tonnes ; 1902, à 340.000 tonnes ; 1901, à 279.000 tonnes ; 1900, à 337.000 tonnes.

La consommation européenne a cependant excédé en quantités d'au moins :

En 1901, de 8.900 tonnes ; 1902, de 4.600 tonnes ; 1903, de 5.700 tonnes.

Attendu que les stocks publics en Angleterre et en France ont tant diminué dans le courant de ces trois années que d'après toutes les apparences, les approvisionnements particuliers se sont trouvés très réduits après fin 1903.

La production mondiale établie de la même façon s'élève à 580.000 tonnes pour 1903 ce qui fait une augmentation de 41.000 tonnes par rapport à l'année précédente, tandis que MM. Henry R. Merton et Co. Ltd de Londres en se basant sur la production des mines arrivent à une production mondiale de 573.000 c'est-à-dire à une augmentation de 25.000 tonnes seulement.

C'est le Mexique qui accuse le plus gros accroissement de sa production minière qui a passé à 46.000 tonnes progressant ainsi de 10.000 tonnes.

Comme chiffre moyen nous enregistrons 300.000 tonnes environ pour la production des Etats-Unis provenant de minerais indigènes, c'est-à-dire une augmentation de 6.000 tonnes environ sur l'année précédente. Cette augmentation porte sur les mines du Lac Supérieur et de l'Arizona, tandis que la production de l'Etat de Montana a subi une réduction causée par la cessation du travail pendant quelques

semaines dans les mines de l'«Amalgamated Copper Co.»

En admettant que la production ait atteint 300.000 tonnes, on arrive, en tenant compte des importations et des exportations, à une consommation des Etats-Unis de 230.000 tonnes pour 1903 — consommation qui n'était pas en mesure d'absorber toutes les quantités disponibles. Les stocks de cuivre marchand — disparus depuis peu de temps — pouvaient s'élever à 40.000 tonnes ce qui ramène la consommation aux Etats-Unis à 190.000 tonnes au lieu de 230 000 tonnes.

En Europe c'est l'Allemagne qui marche à la tête des pays traitant le cuivre. La consommation allemande a passé de 102.000 tonnes en 1902 à plus de 110.000 tonnes en 1903, environ 8 0/0 d'augmentation, niveau le plus haut qu'elle ait jamais atteint.

Depuis 1894, l'exportation de marchandises de cuivre et de cuivre contenu dans le laiton, etc., a progressé de 14.336 tonnes à 29.814 tonnes, c'est-à-dire qu'elle a plus que doublé. Avec cela il faut considérer que l'exportation réelle est beaucoup plus grande attendu que le cuivre aussi bien des alliages de cuivre sont employés à la fabrication des articles les plus divers, de parties de machines, etc. etc., et exportés sous cette forme. Or il est impossible d'en constater les quantités par les statistiques.

A l'encontre de la consommation allemande, la consommation anglaise a diminué et cela de 120.000 tonnes environ en 1902 à 107.500 tonnes en 1903.

La France dont la consommation accusait en 1902 l'accroissement considérable de 10.000 tonnes environ a vu diminuer cette consommation également de 4.000 tonnes environ.

Pas de changements importants pour les autres pays.

La diminution qu'ont subie les stocks publics en Angleterre et en France pendant les dernières années — ces stocks étaient de 24.800 tonnes au 1^{er} janvier 1901, de 15.900 tonnes au 1^{er} janvier 1902, 11.400 tonnes au 1^{er} janvier 1903, de 5.700 tonnes au 1^{er} janvier 1904 et de 8.000 tonnes au 31 octobre 1904 — a eu pour conséquence naturelle que la consommation européenne a modifié dans une certaine mesure sa manière de s'approvisionner. Cette diminution des stocks peut aussi amener par moments les intéressés à se couvrir plus largement et il n'est pas impossible que cela ait contribué à l'augmentation extraordinaire des exportations des Etats-Unis dans les dix premiers mois de 1904. L'ex-

portation de cuivre des Etats-Unis a été (en tonnes métriques de 1.016 kilos) :

	1904	1903	1902	1901	1900
Janvier.....	29.085	10.478	15.021	10.003	14.035
Février.....	17.073	8.935	16.108	8.453	12.749
Mars.....	22.852	12.941	20.097	6.818	20.148
Avril.....	13.983	13.670	16.424	4.849	12.764
Mai.....	14.772	9.207	16.283	10.062	13.997
Juin.....	16.279	8.606	14.027	9.842	16.586
Juillet.....	19.400	8.405	11.733	6.824	11.636
Août.....	24.906	10.638	12.429	6.840	13.861
Septembre....	20.469	12.000	13.183	6.419	10.425
Octobre.....	26.335	13.101	12.515	8.016	12.682
Novembre....	—	14.597	10.915	6.367	9.508
Décembre....	—	15.857	10.032	10.171	11.223
Total...	178.819	138.435	168.767	94.664	159.614
	(9 mois)				

Il ne faut pas oublier, en considérant la forte diminution des stocks publics, que pour les autres métaux tels que le plomb et le zinc, il n'y a point de réserves pareilles.

Par suite de la chute sensible du cours des nombreuses actions cuprifères américaines, les producteurs américains se sont résolus à faire des sacrifices considérables pour placer de grosses quantités de cuivre en Europe. C'est ainsi qu'en décembre 1903 ils ont vendu peut-être en tout 50.000 tonnes en Europe à des prix qui n'excédaient guère ceux du cuivre standard à Londres et qui étaient donc loin de correspondre à la valeur intrinsèque de la marchandise comparativement au cuivre brut non raffiné. Dans ces conditions, la consommation européenne a pu reconstituer ses stocks qui s'étaient trouvés par trop réduits. La consommation des tôles a été influée favorablement par la demande de plus en plus forte des Indes en 1903 aussi bien qu'en 1904.

La consommation du sulfate de cuivre — principalement employé pour les vignes — accuse une grosse augmentation.

Depuis quelques mois, l'Allemagne a pu enregistrer une forte augmentation de la consommation du cuivre pour les besoins électriques.

Voici les prix moyens de la tonne de cuivre standard à Londres dans chacune des neuf dernières années :

1896, 1.182 fr. 50 ; 1897, 1.238 fr. ; 1898, 1.306 fr. ; 1899, 1.858 fr. ; 1900, 1.256 fr. ; 1901, 1.679 fr. ; 1902, 1.317 fr. ; 1903, 1.481 fr. ; 1904, 1.437 fr.

Zinc

La production universelle du zinc qui, en 1902, accusait déjà l'importante augmentation de 38.000 tonnes a de nouveau augmenté de 26.000 tonnes et s'élève maintenant à 574.000 tonnes. A cette augmentation participent l'Angleterre avec 4.000 tonnes

environ et la Belgique avec 7.000 tonnes. L'Allemagne occidentale y est pour 5.700 tonnes tandis que la production silésienne n'a guère changé comparativement à l'année 1903. La teneur en zinc des minerais de Silésie a baissé d'une manière constante dans ces deux dernières années et le traitement de minerais étrangers a continué à prendre de l'extension.

La production allemande de minerais de zinc était en 1903 de 683.000 tonnes contre 702.000 en 1902 et 647.000 tonnes en 1901. Elle n'a plus jamais atteint à beaucoup près le chiffre de 900.000 tonnes de 1887.

L'importation de minerais en Allemagne a été de 67.000 tonnes en chiffre rond contre 61.000 en 1902. Elle est donc loin d'atteindre les 75.000 tonnes de 1901. La consommation totale de minerais de zinc en 1903 était de 710.000 tonnes contre 717.000 tonnes en 1902 et 682.000 en 1901.

Mais comme la production de zinc brut a augmenté en 1903 il faut que la teneur moyenne des minerais fondus ait été supérieure à celle de l'année 1903, à moins que les stocks de minerais aux usines et aux mines n'aient diminué.

L'importation des minerais de zinc (calamine et blende) à Anvers, port de beaucoup le plus important pour ces minerais, s'élevait en 1903 à 390.000 tonnes contre 364.000 en chiffre rond en 1902.

Il est vrai que l'importation des minerais de zinc d'Amérique en Europe a baissé, elle s'est élevée en 1903 à 33.000 tonnes environ contre 45.000 tonnes en 1902 et 35.000 tonnes en 1901. On prévoit pour 1904 une nouvelle diminution.

En Europe, malgré l'accroissement de la production, on constate une pénurie de stocks de zinc brut bien que les arrivages de minerais de zinc n'aient jamais manqué pas plus en 1903 qu'en 1904. La consommation en Allemagne doit avoir dépassé en réalité le chiffre constaté par les statistiques attendu que l'industrie qui emploie le zinc était toujours très bien occupée et que les stocks ont été de peu d'importance, ce qui fait dire que l'accroissement de la consommation de 11.000 tonnes n'est pas excessif.

En Angleterre la forte consommation de 1903 a continué en 1904 ; c'est surtout la galvanisation qui a absorbé de grandes quantités de zinc. Aussi l'exportation anglaise de fer galvanisé a-t-elle augmenté considérablement dans ces dernières années. Elle s'élevait en :

1901, 250.285 t. angl. ; 1902, 333.272 t. angl. ; 1903, 352.446 t. angl.

Pour l'année courante, elle a subi une nouvelle augmentation comme l'indiquent les exportations dans les dix mois janvier à octobre :

1902, 269.341 t. angl. ; 1903, 296.438 t. angl. ; 1904, 312.384 t. angl.

Aux Etats-Unis, la consommation du zinc brut a été très forte, notamment dans le premier semestre de l'année 1904, toutefois elle s'est ralentie considérablement par suite de la dépression économique. Bien qu'on n'ait pas exporté des quantités notables de zinc, des stocks se sont accumulés vers la fin de 1903 et dans les premiers mois de 1904. Mais ces stocks ont été absorbés entre temps. La production a été réduite dans divers districts miniers afin d'éviter l'accumulation de stocks par trop importants.

Le tableau suivant indique les prix moyens des zincs à Londres :

1896, 417 fr. ; 1897, 440 fr. ; 1898, 512 fr. ; 1899, 624 fr. ; 1900, 511 fr. ; 1901, 429 fr. ; 1902, 455 fr. ; 1903, 517 t. ; 1904, 554 t.

Etain

C'est l'étain qui détient le record au point de vue des fluctuations de prix. En mars 1903, on a eu le prix le plus élevé de l'année, 3.537 fr. 5 et le prix le plus bas, à savoir, 2.797 fr. 5 en septembre.

La forte baisse de l'étain aurait obligé quelques-unes des mines les plus importantes à arrêter leur exploitation d'autant plus que les coolies n'ont pu s'accommoder paraît-il, d'une réduction de leurs salaires.

La production de l'étain a monté de 88.900 tonnes en 1902 à 91.000 tonnes en 1903, augmentation due en majeure partie à des arrivages plus importants d'Australie et de Bolivie. Depuis 1894 la production s'est accrue de 16.200 tonnes, c'est-à-dire 1.800 tonnes par an en chiffre rond.

La consommation allemande qui, pour ce métal aussi, est la plus importante en Europe, s'élève à 15.200 tonnes contre 14.500 tonnes en 1903. Les chiffres correspondant de l'Angleterre sont de 11.200 tonnes contre 11.750 tonnes. La consommation des Etats-Unis qui est de beaucoup la plus forte s'élève à 38.000 tonnes contre 39.000 tonnes l'année précédente.

En Amérique un syndicat avait projeté l'érection d'une grande fonderie d'étain afin de monopoliser l'article aux Etats-Unis. Il se proposait de fondre des minerais provenant des Straits Settlements, le projet a dû être abandonné parce que le gouvernement de Malacca a frappé les minerais d'étain de droits de sortie très élevés.

Il est à noter que les exportations anglaises de fer blanc et d'un autre côté les importations du fer blanc aux Etats-Unis continuent à diminuer, cela provient de ce que de grandes usines de fer blanc ont été érigées aux Etats-Unis pendant les dix dernières années sous la protection de droits d'entrée élevés.

Les exportations anglaises de fer blanc avaient été de 359.590 tonnes en 1894 ; en 1903 elles se sont élevées à 297.838 tonnes. Pendant la même période les importations de fer blanc aux Etats-Unis ont reculé de 218.570 tonnes en 1894 à 53.891 tonnes en 1903.

Depuis le commencement de 1904, l'exportation anglaise de fer blanc a été l'objet d'une reprise. Elle était pendant les dix premiers mois :

1902, 256.601 t. angl. ; 1903, 243.245 t. angl. ; 1904, 291.560 t. angl.

Pendant la plus grande partie de l'année les tin-warrants ont continué à être traités pour livraison à trois mois à des prix inférieurs à ceux pour livraison immédiate bien que les écarts de prix n'aient plus été aussi considérables que dans les années passées. Dans les derniers temps cependant la situation est devenue plus normale.

Voici les prix moyens de l'étain étranger à Londres :

1896, 1.500 fr. ; 1897, 1.457 fr. 5 ; 1898, 1.796 fr. ; 1899, 3.087 fr. ; 1900, 3.369 fr. ; 1901, 2.992 fr. ; 1902, 3.045 fr. ; 1903, 3.272 fr. ; 1904, 3.416 fr.

Nickel

Ni la production, ni la consommation n'ont subi de variations extraordinaires en 1903. La capacité des mines américaines et européennes dépasse de beaucoup la consommation, et cela d'autant plus que dans différents pays la consommation est bien loin de répondre aux prévisions, il est vrai que l'emploi du nickel pour rails, matériels de ponts, tubes, etc., continue à faire des progrès surtout aux Etats-Unis, mais il se passera sans doute encore des années avant que l'emploi en grand du nickel pour ces usages soit devenu général.

Il faut s'attendre à une augmentation dans l'emploi du nickel pour la frappe des monnaies étant donné que les Indes, à l'instar de la France, se proposent maintenant de réaliser leur projet, datant déjà de plusieurs années, d'adopter des monnaies de nickel pur.

Argent

La consommation de l'argent en Allemagne a subi

une nouvelle augmentation. Elle s'élève à 414 tonnes contre 341 en 1902.

Les exportations anglaises d'argent brut aux Indes Britanniques accusent aussi un accroissement ; elles se sont élevées à 1.883 tonnes contre 1.725 tonnes en 1902 et 1.874 tonnes en 1901. Somme toute, abstraction faite de la forte diminution en 1895 et 1896, elles ont suivi une ligne ascendante depuis 1889, attendu qu'elles étaient alors de 1.000 tonnes en chiffre rond.

Les exportations en Chine y compris Hong-Kong ont cessé d'être importantes depuis ces dernières années. En 1903 elles n'étaient que de 36 tonnes contre 431 tonnes en 1900 et autant en 1899.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Nouveau procédé de raffinage des huiles minérales (*Journ. Petr.*, n° 27, 316).

On sait que les hydrocarbures industriels, les huiles minérales et tous les dérivés du naphte en général sont colorés plus ou moins. Les éthers et les essences légères sont jaune clair, les huiles moins volatiles jaunes, les huiles de consistance vaselineuse du jaune-verdâtre au noir, tandis que les oléonaphtènes accusent une pointe de rougeâtre. Des nombreux essais il résulte que la substance colorante n'est contenue qu'en très minime quantité. Ce sont en général des substances oxygénées, acides, soufrées ou résineuses ; de plus les hydrocarbures non saturés, sont plus colorés, que les hydrocarbures paraffiniques, naphéniques et cycliques.

Le procédé basé sur ces observations consiste à mettre en contact la substance à décolorer avec un métal finement divisé exerçant une action catalytique ; par exemple le zinc qui a la propriété de réduire l'oxygène et le soufre avec dégagement d'hydrogène. Les réactions qui se produisent pendant cette décoloration sont de nature fort complexe. Les huiles de pétrole qui sont des mélanges d'hydrocarbures présentent peu d'affinités chimiques et diffèrent essentiellement des huiles végétales et animales, qui sont surtout composées de glycérides. Par conséquent le zinc qui dans des conditions semblables aurait déterminé la saponification des corps gras, n'exerce pas du tout une action de même nature sur les produits du pétrole. Il réagit comme réducteur et catalytiquement ; il attaque à peine les hydrocarbures saturés, tandis qu'il transforme les oléfines en hydrocarbures complets et réagit surtout sur les composés oxygénés et sulfurés, ainsi que sur les substances résineuses, dans l'application du procédé il faut avant tout tenir

compte des propriétés physiques et chimiques de l'huile à traiter.

Remarques sur les huiles pour transformateurs, par M. le professeur Dr HOLDE (*Mitt. a. d. kgl. Materialprüfungsamt*, vol. 22, n° 3).

Les transformateurs dans les installations électriques sont fréquemment entièrement immergés dans des récipients entièrement fermés et remplis d'huile afin d'éviter le jaillissement d'étincelles en court-circuit, ce qui arrive lorsque l'air est humide. Les caractères qu'une pareille huile doit présenter sont les suivants :

1° L'huile pour transformateurs doit si possible être une huile minérale pure, présentant à l'appareil Pensky un degré d'inflammabilité supérieur à 180° et en vase ouvert au-dessus de 190°. Si le degré d'inflammabilité est inférieur à cette limite, alors il faut que l'huile chauffée pendant 5 heures à 100°, perde au plus 0.1 0/0 de son poids ;

2° L'huile minérale doit être complètement exempte d'eau et être neutre ; c'est pourquoi seules rempliront le but désiré, les huiles soigneusement raffinées ou simplement épurées par distillation sans la moindre intervention d'acide ou d'alcali ;

3° La viscosité de l'huile doit être aussi faible que possible (au-dessous de 10 à 20 selon Engler par rapport à l'eau), en aucun cas au-dessus de 20 ;

4° L'huile refroidie notamment au-dessous de 0°, doit rester fluide.

Solidification de la formaldéhyde (*The Oil and Colours Journ.*, 1905, n° 325, p. 44).

Un composé solide possédant en solution tous les caractères du formaldéhyde comme antiseptique et thérapeutique vient d'être lancé en Allemagne, sous le nom de *formaldéhyde solide*. Les avantages d'un semblable composé sont nombreux. Les inconvénients de magasinage et de transport des liquides sont évités. Un solide qui par dissolution dans l'eau engendre du formaldéhyde et qui se conserve bien est assuré de nombreux débouchés et le composé en question posséderait paraît-il les caractères ci-dessus mentionnés. On le préparerait en formant une pâte avec de la dextrine et du formaldéhyde en opérant dans le vide : 10 gr. de dextrine sont délayés dans 15 litres de formaldéhyde à 40 0/0 au bain-marie, jusqu'à consistance d'une pâte épaisse. Après refroidissement la pâte est séchée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ou d'un autre déshydratant.

La masse blanche qu'on obtient est facilement pulvérisable sous forme impalpable et est alors prête à l'emploi. La pulvérisation doit se faire dans une atmosphère sèche. Le produit obtenu se conserve indéfiniment dans des vases bien bouchés et est soluble en toutes proportions dans l'eau, présentant en solution tous les caractères du formaldéhyde. En employant plus haut une quantité de formaldéhyde plus grande on peut obtenir une poudre pouvant contenir la moitié de son poids en formaldéhyde.

Utilisation du beurre rance (*Wien. Seif. Zeit.*, d'après O. C. a. D., 1903, 1^{er} février, p. 103).

Le beurre devenu rance est impropre à la consommation, peut être utilisé pour la fabrication de l'éther butyrique, très employé dans la fabrication du rhum. Le procédé consiste à saponifier d'abord le beurre avec une lessive de soude, précipiter le savon par du sel et distiller ensuite avec de l'alcool et de l'acide sulfurique; les acides volatils distillent, après étherification par l'alcool. Le distillat contient de l'alcool, de l'acide sulfureux et autres produits de décomposition, et doit subir une purification.

Suivant Thalmann, ceci se fait par addition de 5 0/0 de manganèse et repos pendant quelques jours, en agitant de temps en temps; l'acide sulfureux est ainsi éliminé. On distille alors le liquide sur de la magnésie calcinée et obtient un liquide incolore, d'odeur agréable, composé de plusieurs éthers. Les quantités convenant pour 40 kil. de savon de beurre, sont: 40 kil. d'alcool à 90° et 40 kil. d'acide sulfurique. Après la première distillation, les acides gras fixes, contenus dans le beurre, restent dans la cornue, avec le sulfate de soude. Ces acides gras fondus, sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau et le gâteau solidifié, après refroidissement, sert à la fabrication des savons fins.

Procédé simple pour la détermination de la densité des corps gras solides, par RAKUSIN (*Chem. Zeit.*, 1903, 122).

Le procédé préconisé par l'auteur consiste à déterminer la densité par une pesée et une lecture de volume.

L'appareil à employer, consiste en un picnomètre cylindrique, en verre mince, gradué au 1/10^e de cent. cube et bouché à l'émeri. On introduit un volume déterminé d'alcool à 70-90°, pèse l'appareil, puis ajoute quelques fragments de corps gras (environ 1 à 2 gr.); l'augmentation du poids et du volume permettant de déterminer la densité cherchée avec une approximation suffisante pour les besoins industriels. L'alcool employé dans l'essai ci-dessus a été laissé préalablement quelque temps en contact avec un peu du corps gras à étudier (quelques grammes).

[L'exactitude du procédé et la concordance des résultats, nous paraissent douteuses].

De l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium, par A. KOLB et E. DAVIDSON (*Ztschr. Angew. Chem.*, 1904, 1883).

Lors de l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium, en présence d'iodure de potassium, ainsi qu'il résulte des observations de l'auteur, l'oxygène atmosphérique et en particulier l'oxygène en solution dans les liqueurs employées jouent un rôle important, en oxydant l'acide iodhydrique, réaction activée par la présence d'iode libre et qui fausse les résultats. Ces erreurs sont évitées, si la réaction se fait dans un milieu exempt d'oxygène et que les liqueurs employées n'en contiennent pas en solution. La

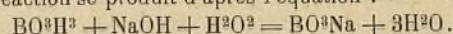
réaction s'achève en un temps relativement court, en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique libre, et peut par conséquent servir à la détermination quantitative du chlorate. L'emploi de l'iodure de cadmium en place d'iodure de potassium, ne présente pas d'avantage spécial; quant à l'iodure d'aluminium et l'iodure de mercure, ils ne peuvent même pas être envisagés comme remplaçants de l'iodure alcalin. La réaction n'a pu être accélérée par l'addition de chlorure d'antimoine ou de sulfate céreux.

La réaction est ralentie par l'addition de l'eau. L'action oxydante de l'oxygène atmosphérique mentionnée plus haut ne paraît devoir se produire qu'en présence d'acide iodhydrique non dissocié, forme sous laquelle il doit se trouver dans le milieu réagissant. Dès qu'on favorise cette dissociation par addition d'eau, l'oxydation se ralentit.

Les perborates alcalins et leurs réactions, par ODIN CHRISTENSEN (*Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandling*, 1904, 397).

L'auteur s'est surtout dans ce travail préoccupé du perborate de sodium, n'ayant pas encore réussi à préparer les perborates de potassium, de manière à pouvoir en fixer la composition constante et exacte. Bien que Melikoff et Pissarschewsky, ainsi que S. Tanatar aient indiqué des méthodes de préparation du perborate de sodium, mais comme les rendements en sont relativement faibles, l'auteur a préparé le perborate en partie avec du borax et en partie avec de l'acide borique. La méthode à l'acide borique a toutefois paru la meilleure et sera pour cela mentionnée plus loin, cela d'autant plus que le point de départ de la préparation du perborate de sodium, en réalité une dissolution de métaborate de sodium, est le borax et une lessive de soude caustique.

La réaction se produit d'après l'équation :



On dissout 40 gr. de soude caustique dans 200 cc. d'eau et on ajoute à la solution 60 gr. d'acide borique; après dissolution totale on introduit 190 cc. d'eau oxygénée à 30 p. 100. Après 1 heure, l'oxygène se développant régulièrement, il se produit une séparation d'une poudre cristalline fine, et peu après, le tout se prend en masse, qui, par addition de 400 cc. d'eau, entre partiellement en solution, avec développement d'oxygène. Après repos de deux jours, le perborate se sépare sous forme d'un abondant dépôt. Le rendement a été de 100 gr.

Les caractères suivants, du perborate, sont mentionnés :

Si on chauffe le perborate solide avec de l'acide sulfurique concentré, ce dernier le dissout et en continuant le chauffage, il se développe de l'oxygène fortement ozonisé. Ce mode opératoire a été particulièrement utile pour l'étude des caractères généraux de l'ozone.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage du chlore.

L'iode, le brome et l'eau de chlore développent de l'oxygène.

Divers sels métalliques, comme par exemple le chlo-

rure mercurique, le nitrate d'argent, le chlorure d'or, le chlorure de palladium, le sulfite de cuivre, l'acétate de plomb, le chlorure de manganèse, le nitrate de cobalt, etc., donnent avec le perborate de soude, d'abord un précipité et ensuite un dégagement plus ou moins fort d'oxygène. Avec de l'acide chromique ou du chromate de potassium et un peu d'acide sulfurique étendu, il se forme par l'action du perborate sodique, de l'acide trichromique (perchromique), qui se dissout dans l'éther avec une couleur bleue.

Cette réaction est si sensible pour le chrome, qu'on peut déceler de très faibles quantités de ce dernier. Ainsi dans une solution de bichromate, au 1/40.000^e, on peut nettement voir en plein jour, la coloration bleue, obtenue comme ci-dessus mentionné. Divers sels d'alcaloïdes peuvent être précipités par le perborate de sodium, toutefois petit à petit, il y a décomposition, avec développement d'oxygène.

L'auteur s'est également occupé des perborates d'autres métaux alcalins et alcalino-terreux, comme par exemple, le potassium, le rubidium, le calcium.

La difficulté d'obtenir ces derniers avec une composition constante, consisterait dans la formation probable de composés encore plus oxygénés, avec l'acide borique et l'eau oxygénée et en outre que ces combinaisons ne se séparent que par l'addition d'alcool, sous forme huileuse, retenant une partie de l'oxygène en excès.

Les investigateurs précédents, comme Tanatar par exemple, ont pensé que les perborates étaient assez instables, parce qu'ils perdaient de l'oxygène; l'auteur a par contre constaté, que sauf les perborates de sodium et de rubidium, les autres perborates avaient à un très haut degré la propriété de retenir l'oxygène.

Comme les perborates sont formés par l'action de l'eau oxygénée sur les solutions des métaborates et comme il faut admettre qu'ils se décomposent partiellement, mais spontanément en métaborates, l'auteur a fait voir qu'on peut les régénérer par simple traitement par l'eau oxygénée. Les perborates de sodium et de lithium ont absorbé exactement l'oxygène qui avait été perdu, tandis que les perborates des autres métaux du groupe ont fixé même plus d'oxygène ou d'eau oxygénée que leur composition normale n'en comportait. Il paraît donc, qu'il y ait dans la production des perborates, d'abord formation d'un composé oxygéné supérieur, indéterminé, peut être RBO^4 , qui dégageant de l'oxygène repasse à l'état de perborate normal.

Dosage du soufre dans le gaz d'éclairage, par B. CALKINS (*Journ. Gaslight.*, 1905, 36).

Comme procédé de dosage rapide du soufre dans le gaz d'éclairage, l'auteur préconise la combustion du gaz dans un tube à analyses, rempli d'amiant platine ou de ponce et placé sur une grille à combustion. L'hydrogène sulfuré formé et absorbé dans deux flacons laveurs, contenant une solution fortement ammoniacale, de chlorure de cadmium. Le contenu de ces fioles est vidé dans un becherglass et les

fioles, lavées à l'eau froide, on ajoute alors un peu de solution d'amidon fraîchement préparée et un grand excès d'acide chlorhydrique concentré et puis titre avec une solution d'iode jusqu'à coloration bleue persistante. Pour éviter les sels ammoniacaux, on peut recueillir le précipité floconneux du sulfure de cadmium sur un filtre et puis placer dans un becherglass le filtre et son contenu, et titrer comme plus haut.

Essai du vinaigre de vin, par P. KÖPKE (*Pharm. Zentralb.*, 1905, 84).

L'auteur a remarqué fréquemment que l'extrait sec sentait fortement l'acide acétique et que cette odeur persistait même après une dessiccation pendant 2 h. 1/2 à l'étuve. Les erreurs de détermination de l'extrait sec, doivent être attribuées à cette cause. En ajoutant quelques cent. cubés d'eau, à l'extrait et poursuivant la dessiccation, l'acide acétique était chassé complètement.

Analyse de thé noir, par A. RÖHRIG (*Ztschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm.*, 1904, 730).

L'analyse de 26 sortes de thé, a fourni à l'auteur les résultats suivants : extrait soluble dans l'eau 27,3 à 45,9 0/0, cendres 4,45 à 9,16 0/0, la partie des cendres soluble dans l'eau, 45 à 74 0/0. Bien que parmi les échantillons de thé analysés, un seul a présenté une teneur en cendres supérieure à 8 0/0, l'auteur est d'avis que le chiffre de 8 0/0 comme maximum de cendres, n'est pas justifié. De même, la limite de 50 0/0 au minimum, comme partie des cendres soluble dans l'eau, est trop élevée. Par contre, en aucun cas, l'extrait aqueux n'a été inférieur à 24 0/0. Pour cette dernière détermination, l'auteur a utilisé avec succès le procédé de Beythien (épuisement dans un petit sac).

Recherche qualitative de l'oxyde ferreux en présence de l'oxyde ferrique, par L. BLUM (*Ztschr. Anal. Chem.*, 1905, 10).

Au moyen de la réaction connue, basée sur la formation d'une combinaison d'azote et d'oxyde ferreux on peut caractériser également l'oxyde ferreux. Pour cela on mélange dans un tube à essais un volume de la solution à essayer avec un volume égal d'acide sulfurique concentré et dans le mélange refroidi, on introduit un cristal de nitrate de potassium. Si on agite le liquide, il se produit en cas de présence d'oxyde ferreux, une coloration brune caractéristique. Si la solution contenait des chlorures en grande quantité, il faudrait après addition de l'acide sulfurique, la porter à ébullition.

Contribution à l'essai des corps gras, huiles et cires, par A. FRANK-KAMENETZKY (*Ztschr. Oeff. Chem.*, 1905, 26).

L'auteur a résumé en un tableau, les valeurs maxima et minima des constantes physiques et chimiques des

graisses, huiles et cires, telles que le comporte l'état actuel de nos connaissances. On voit d'après ces données, combien les principales constantes, telles que l'indice de saponification, l'indice d'iode, etc., sont véritablement « constantes » et non « variables ». De plus, l'examen de ce tableau fait voir combien l'emploi analytique de ces données constitue une méthode sûre de recherche des falsifications.

L'huile de noyaux d'olive dans l'huile d'olive
(*The Oil and Colourmans Journal*, 1904, p. 2063).

Pour vérifier si l'addition de l'huile de noyaux d'olive rancit plus rapidement que l'huile de pulpe, on a mélangé des noyaux écrasés à de l'huile vierge en différentes proportions et on a conservé le mélange pendant plusieurs mois dans des fioles bouchées avec du coton, après quoi, on a déterminé l'acidité. Il a été constaté que dans chaque cas la présence de l'huile de noyaux d'olive a déterminé une légère élévation de l'acidité, et cela en rapport avec la teneur en huile de noyaux. L'auteur est arrivé aux conclusions suivantes : 1° L'huile d'olive devient légèrement acide par contact prolongé avec les noyaux et cela d'autant plus que la proportion de ces derniers est plus grande ; 2° l'huile extraite des noyaux à l'aide de l'éther présente tout d'abord une acidité (1,84 0/0), voisine de celle de l'huile de pulpe (1,86 0/0), mais au bout d'un certain temps cette acidité s'accroît considérablement (ex. : un échantillon conservé pendant 18 mois a acquis une acidité de 10,18 0/0) ; 3° lorsque la teneur en noyaux n'excède pas la proportion moyenne contenue dans le fruit (12 0/0), l'huile de pulpe obtenue ne subit aucune altération et le léger accroissement de l'acidité est négligeable ; 4° dans la pratique il n'y a lieu de redouter aucun inconvénient du contact momentané de l'huile de pulpe avec les noyaux écrasés.

Théorie des manchons à incandescence, par VIVIAN LEWES (*Journ. Gaslight.*, 1905, 160).

L'auteur résume dans un aperçu général l'origine et le développement de l'incandescence au gaz et expose les théories proposées pour expliquer l'effet lumineux des manchons. La théorie catalytique, soutenue d'abord par Bunte, a été récemment abandonnée en faveur du rayonnement sélectif et c'est la raison qui détermine l'auteur de défendre la première hypothèse, se fondant sur les expériences effectuées par lui, dans son laboratoire de Greenwich et résumées dans le tableau suivant :

Composition du manchon	99,9 0/0 Thorium 0,1 0/0 Cérium	90 0/0 Thorium 10 0/0 Cérium	99 0/0 Thorium 10 0/0 Cérium	Cérium
Température du manchon à 6 m/m au-dessus du brûleur	1610	1570	1335	1125
Température de la flamme, distante à 1 m/m du manchon et à même hauteur	1590	1560	1350	1130
Température moyenne du manchon à 52 m/m au-dessus du brûleur	1468	1441	1209	1020
Température moyenne de la flamme à même hauteur	1430	1439	1234	1032
Pouvoir éclairant en HK p. 100 l. gaz	13,7	80,6	13,3	—
Pouvoir rayonnant.	140	152	218	234

L'auteur s'est servi d'un brûleur Kern ; les manchons utilisés ont été calcinés sur un appareil de Buhlmann, afin d'obtenir une homogénéité complète. L'auteur conclut des nombres obtenus, que le thorium, par suite de sa moindre conductibilité, due à sa constitution poreuse, sa chaleur spécifique moindre et son pouvoir rayonnant calorifique inférieur, peut s'élever à la température de la flamme et même quelques degrés au-dessus, par son influence catalytique sur le mélange de gaz non brûlé et d'air. L'influence catalytique du cérium est encore plus grande et si on en ajoute jusqu'à 1,5 0/0, alors les parcelles cérifères étendues sur la surface du manchon, s'élèvent à une température beaucoup plus élevée que le manchon. Cette température ne peut toutefois se déterminer au moyen d'un thermoélément, qui ne permet d'obtenir que la température d'une masse avec laquelle il est en contact. Par une addition ultérieure de cérium, il y a par suite d'un rayonnement de chaleur plus grand, refroidissement du manchon et de la flamme, au point qu'avec une teneur de 10 0/0 de cérium, on n'obtient pas plus de lumière qu'avec un manchon de thorium pur, par contre il y a rayonnement de chaleur beaucoup plus élevé.

Margarine de la graisse de noix de coco, par G. FENDLER (*Apoth. Zeit.*, 1904, 937).

L'auteur a étudié un produit qu'on rencontre dans le commerce sous le nom de « beurre végétal à base de jaune d'œuf », « Anker », sous forme de tablettes de 500 gr. Ce produit se comporte comme le beurre, frit il brunit et mousse sans éclabousser. L'analyse a démontré qu'il était composé de graisse de noix de coco, émulsionné avec environ 10 0/0 de lait, additionné de jaune d'œuf et de sel (2,43 0/0 et coloré par un produit rougissant par l'acide chlorhydrique. L'auteur remarque qu'en vertu de la loi sur les substances alimentaires, ce composé ne devrait être désigné dans le commerce que sous le nom de *margarine*, puisqu'il ne constitue ni une graisse alimentaire artificielle, ni une graisse animale pure, ni une graisse végétale pure, mais une *préparation analogue au beurre de vache, dont la substance n'est pas exclusivement d'origine lactée*. Ce produit contient 9,85 0/0 d'eau, 86,25 0/0 de graisse, etc. La recherche d'huile de sésame n'en a pas fait constater la présence.

N. CH.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾**Oxydation de groupes méthyliques dans les hydrocarbures aromatiques**

Par BADISCHE ANILIN et SODA FABRIK [338.990].

Notre demande de brevet en date du 30 juillet 1903, sous le numéro provisoire 323, décrit la production d'un sulfate permanganique dérivé du bioxyde de manganèse.

Nous avons étudié ce produit comparativement à un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique et l'avons trouvé supérieur à tous les points de vue. Comme ce dernier, il oxyde les hydrocarbures aromatiques dans la chaîne latérale et transforme le groupe méthylique ou méthylique substitué en groupe aldéhydique, mais il agit déjà dans le cas où le mélange en question est inefficace.

Notre procédé d'oxydation au sulfate permanganique est d'une application générale; il permet de transformer presque quantitativement le toluène en benzaldéhyde et transforme de même ses homologues et produits de substitution ainsi que l'alcool benzylique, ses éthers et d'autres.

Une oxydation plus énergique, effectuée à chaud par exemple et avec une quantité suffisante d'oxydant, produit les acides carboxylés correspondants, mélangés parfois à de l'aldéhyde.

En ce qui concerne plus particulièrement l'oxydation de l'o-nitrotoluène, les rendements en o-nitrobenzaldéhyde sont presque doublés comparativement à ce qu'on obtient par le procédé décrit au n° 294.257 du 13 novembre 1899.

En outre, la solution de sulfate manganoux et d'acide sulfurique peut être réoxydée électrolytiquement en sulfate permanganique alors que la régénération du bioxyde, dans le cas du mélange de bioxyde et d'acide sulfurique, est généralement trop onéreuse.

(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.

Exemple 1

Préparer une solution de sulfate permanganique, en oxydant électrolytiquement.

600 kilogr. de sulfate manganoux ($\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) et 2.900 kilogr. d'acide sulfurique à 45° B^é dans une cellule à diaphragme avec une anode en plomb et en se maintenant, entre 50 et 60°, sous une tension de 4-4,5 volts, avec un courant anodique d'une densité de 15 à 16 ampères par décimètre carré. Après un temps suffisant, la solution contient de 12 à 15 0/0 de sulfate permanganique que l'on introduit dans l'espace de 4 à 5 heures à 50 ou 60° et en agitant énergiquement, dans

500 kilogr. d'o-nitrotoluène.

Après décoloration, on entraîne l'o-nitrobenzaldéhyde et l'excès de nitrotoluène par un courant de vapeur en ayant soin, autant que possible, de maintenir l'acide sulfurique à sa concentration primitive. On isole l'aldéhyde de la manière connue.

La solution sulfurique de sulfate manganoux peut être réoxydée électrolytiquement pour une nouvelle opération.

Exemple 2

Incorporer

169 kilogr. de sulfate manganoux ($\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) dans

4.780 kilogr. d'acide sulfurique à 55° B^é, puis graduellement, à chaud,

250 kilogr. de peroxyde de plomb. Additionner de

200 kilogr. d'o-nitrotoluène et agiter de 3 à 4 heures, entre 50 et 60°.

Après décoloration, entraîner à la vapeur, puis isoler l'o-nitrobenzaldéhyde de la manière connue.

On peut ajouter l'o-nitrotoluène dès le début et n'introduire le peroxyde de plomb qu'après coup.

Exemple 3

Préparer du sulfate permanganique, suivant l'exemple 1, au moyen de

600 kilogr. de sulfate manganoux ($\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) et l'introduire, dans l'espace de 4 heures, à 40 ou 50°, dans

300 kilogr. de toluène, en ayant soin d'agiter.

Faire passer un courant de vapeur, puis séparer d'une manière quelconque l'excès de toluène de la benzaldéhyde; il ne se forme pas d'acide benzoïque, mais une quantité minime de résine. Pour obtenir l'acide benzoïque, on opère comme suit :

Introduire, en agitant

30 kilogr. de benzaldéhyde dans

500 kilogr. d'une solution de sulfate permanganique, contenant 0,9 0/0 d'oxygène actif.

A froid, la réaction est extrêmement lente et exige plusieurs heures, même au bain de vapeur. Le rendement est presque quantitatif. Il va sans dire que l'oxydation du toluène en acide benzoïque peut être faite en une seule opération, sans isoler l'aldéhyde.

Exemple 4

Faire une émulsion de

100 kilogr. d'alcool benzylique et

750 kilogr. d'acide sulfurique à 45° B^e et y introduire

570 kilogr. d'une solution de sulfate permanganique contenant 0,79 0/0 d'oxygène actif.

Entre 40 et 50°, l'oxydation s'effectue très rapidement. Après décoloration du liquide, on entraîne la benzaldéhyde dans un courant de vapeur. Pour la séparer de l'alcool benzylique qui l'accompagne, on la transforme en composé bisulfite. La presque totalité de l'alcool benzylique non attaqué peut être récupérée. Il ne se forme que des traces d'acide benzoïque.

Exemple 5

Faire une émulsion de

30 kilogr. de chlorure de benzyle et de

750 kilogr. d'acide sulfurique à 45° B^e et y introduire graduellement

1.000 kilogr. d'une solution de sulfate permanganique contenant 0,79 0/0 d'oxygène actif.

Effectuée à 100°, l'oxydation est terminée au bout de 3 ou 4 heures. A côté de matière première non attaquée, on obtient principalement de l'acide benzoïque avec de la benzaldéhyde. Un peu de chlorure de benzyle est transformé en résine. En augmentant le chlorure de benzyle, on obtient en proportion plus de benzaldéhyde.

Production de laques

PAR FRIEDR. BAYER [344.395].

L'objet de la présente invention concerne la préparation de laques nouvelles qui sont d'une grande valeur technique. On prépare ces laques à l'aide des

colorants azoïques obtenus en combinant avec des acides naphtol sulfoniques les dérivés diazoïques de l'acide amidobenzène ortho-sulfonique, ou de homologues ou de dérivés de cet acide, comme par exemple les dérivés diazoïques de l'acide amidobenzène-disulfonique (1 : 2 : 4 ou 1 : 3 : 6), de l'acide p-toluidine-méta-sulfonique ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6$), de l'acide para-acétylamido-amidobenzène-ortho-sulfonique ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6$), etc.

On arrive ainsi à des laques solides à la lumière, dont les nuances varient en général d'orangé à rouge bleuâtre.

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

Exemple. — On met en suspension dans 200 kilogr. d'eau 10 kilogr. d'une pâte à 10 0/0 d'hydrate d'aluminium, on y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogr. du colorant azoïque obtenu au moyen du dérivé diazoïque de l'acide amidobenzène-ortho-sulfonique et de l'acide 2-naphtol-8-sulfonique, en ayant soin d'agiter constamment. Puis on fait couler dans le mélange résultant une solution de chlorure de baryum à 5 0/0, jusqu'à ce que la laque soit complètement précipitée. On la recueille sur un filtre, on lave à l'eau et l'on fait sécher.

La laque ainsi préparée a une nuance orangée solide à la lumière.

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

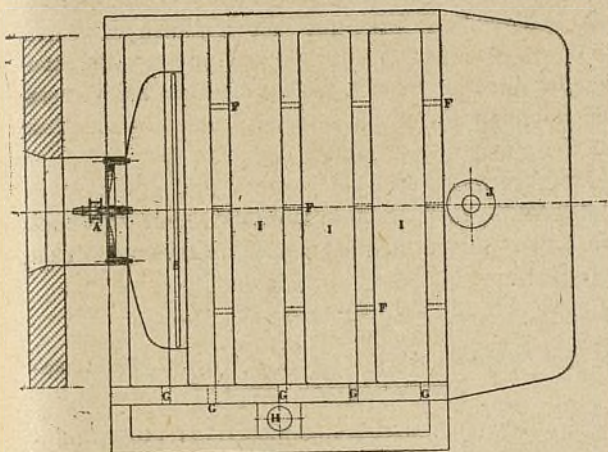
Dans le tableau suivant les nuances de quelques laques sont données :

COLORANT PRÉPARÉ	LAQUE
Du dérivé diazoïque de	contenant du baryum et de l'aluminium
1. L'acide amidobenzène - ortho - sulfonique + l'acide 1-naphtol-4-sulfonique.	rouge jaunâtre.
2. L'acide amidobenzène - ortho - sulfonique + l'acide 1-naphtol-5-sulfonique.	orangée.
3. L'acide amidobenzène - ortho - sulfonique + l'acide 2-naphtol-6-8 - disulfonique.	orangée.
4. L'acide amidobenzène-disulfonique (1 : 2 : 4) + l'acide 1-naphtol-4-sulfonique.	rouge jaunâtre.
5. L'acide p-acétylamido - amidobenzène-ortho - sulfonique ($\text{NH} : \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6$) + l'acide 2-naphtol-8-sulfonique.	rouge.
6. L'acide para-toluidine-métasulfonique ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6$) + l'acide 1-naphtol-4-sulfonique.	rouge.
7. L'acide p-acétylamido - amidobenzène-ortho - sulfonique ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 6$) + l'acide 1-naphtol-3-8-disulfonique.	rouge bleuâtre.

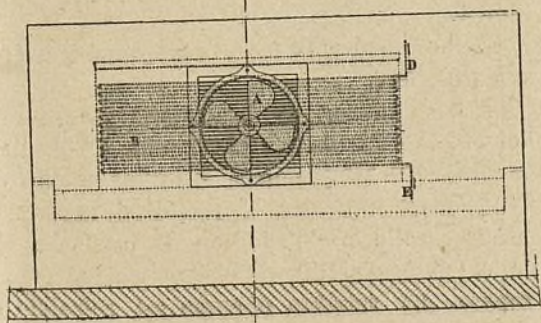
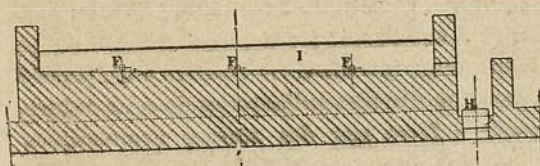
Appareil oxygénant et décantant le jus de distillerie avec enlèvement des boues et pulpes folles.

Par ALBERT HOCHART [343.627]

Les jus provenant des presses ou des diffuseurs sont envoyés par une pompe sur un réfrigérant spécial, tel qu'il sera décrit ci-dessous, et dont voici la légende sur les dessins annexés.



A Ventilateur hélicoïde dispersif, insufflant de l'air qui oxygène et refroidit les jus.



B Tubes en cascade recevant les jus extérieurs, ces tubes sont creux et parcourus par un courant d'eau froide qui refroidit les jus chauds par contact.

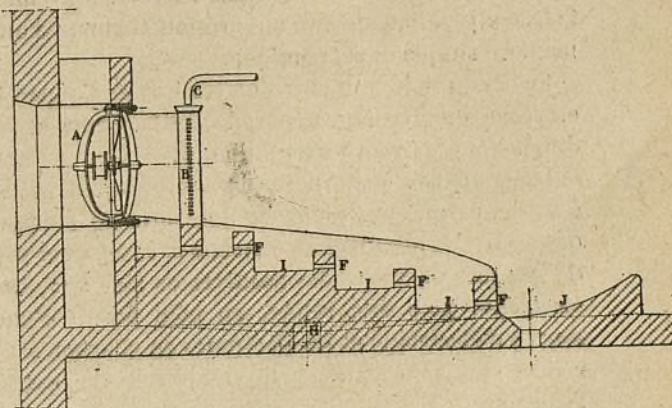
C Arrivée des jus chauds.

D Bassin de décantation en cascades.

E Sortie des jus.

F Collecteur des boues et pulpes folles.

G Sortie des boues.



La particularité de cet appareil consiste dans le refroidissement et l'oxygénation simultanée des jus qui reçoivent le courant d'air actif d'un ventilateur spécial à très faible pression et à très grand volume, de manière à mettre la plus grande masse d'air possible en contact avec le liquide, l'évaporation produite par le courant d'air refroidit notablement le jus et la cascade de liquide en tombant d'un tube à l'autre présente toute la masse liquide en mouvement.

Les conditions d'oxygénation sont parfaites et le refroidissement s'opérant sur les deux faces de la nappe liquide, donne les meilleurs résultats.

Les jus sont additionnés d'acide sulfurique.

Ce résultat est obtenu à l'aide d'un petit appareil en plomb, qui ne laisse entrer dans la fabrication que l'acide nécessaire pour intervertir tout le sucre en glucose, le reste de l'acide coule directement à la cuverie.

La séparation des boues et pulpes folles est basée sur le ralentissement de vitesse d'écoulement des jus, qui s'opère sur une grande largeur, les matières en suspension se déposent dans chaque compartiment, et au dernier bassin la boue est presque entièrement disparue.

Le nettoyage des bassins se fait aux périodes d'arrêt par des bouchons *ad hoc*. On peut s'aider d'une lance alimentée par de l'eau sous pression.

Fabrication de l'oxyde de zinc

Par M. CHARLES-JOSEPH BARRIER [338.977]

L'oxyde de zinc a été obtenu jusqu'ici par distillation du zinc métallique, au moyen de fours spé-

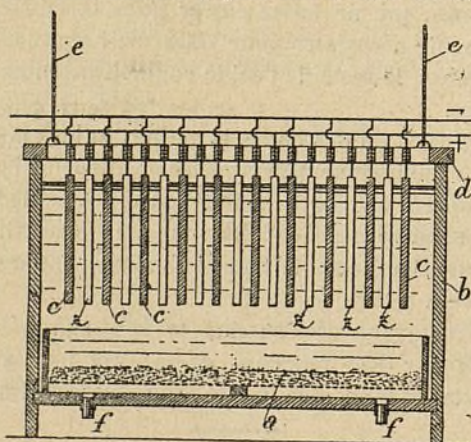
ciaux, cette méthode exige un matériel et une dépense de combustible considérables.

L'invention ci-après décrite consiste, au contraire, en un procédé de fabrication à froid au moyen de l'électrolyse, fournissant un produit très pur d'une manière simple et économique.

Le dessin ci-joint montre un schéma de l'appareil employé dans ce but, appareil dont la forme et les dimensions peuvent varier à l'infini.

Dans un bac *b*, en bois, en verre, ou en métal émaillé, verni, etc., plongent une série de plaques ou électrodes négatives en charbon *c, c*, séparées par des plaques ou électrodes positives en zinc *z, z*. Les électrodes zinc sont reliées au pôle positif d'une source d'électricité et les électrodes en charbon sont reliées au pôle négatif. Le liquide électrolyte est de l'eau pure.

Dans ces conditions, avec un courant convenable, l'eau est décomposée entre chacune des électrodes, l'hydrogène se porte sur le charbon et s'échappe dans l'atmosphère, l'oxygène se porte sur le zinc dont la surface est transformée en oxyde de zinc. Ce dernier tombe au fond du bac au fur et à mesure de sa formation et le zinc reste toujours prêt à l'attaque de l'oxygène; l'opération sera donc continue et tant que le courant passera et que les électrodes en zinc ne seront pas désagrégées, l'oxyde de zinc tombera au fond du bac sous forme de poudre impalpable. On laissera au-dessous des électrodes un espace suffisant à cet effet, et on pourra retirer le produit par intervalles, par exemple en laissant déposer celui-ci dans un tamis mobile *a*, posé sur le fond du bac.



Les électrodes positives et négatives, suspendues à un cadre mobile *d*, seront à cet effet retirées du bac au moyen d'un treuil agissant sur les cordes *e, e*, l'eau sera ensuite vidée par des ouvertures *f, f*, pra-

tiquées au fond du bac, et le cadre *a*, retiré avec l'oxyde qu'il contient, qu'on n'aura plus qu'à faire sécher naturellement ou artificiellement.

L'eau de vidange qui contient encore en suspension une certaine quantité d'oxyde de zinc sera remise dans le bac pour la suite de l'opération. On pourra aussi rendre la marche de l'appareil continue en supprimant le tamis *a* et en soutirant constamment à la partie inférieure du bac le liquide chargé d'oxyde de zinc, que l'on conduira dans des appareils de décantation de systèmes connus, afin d'en extraire le produit. Le liquide ainsi enlevé sera renouvelé au fur et à mesure par une alimentation du bac à niveau constant.

Les électrodes en zinc seront de préférence en métal coulé, mais on pourra employer le zinc sous toute autre forme, même sous forme de copeaux ou de débris.

Préparation d'acides 1.8-naphtylamine-sulfoniques arylés

Par la société dite : ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION

La préparation d'acides 1.8-naphtylaminesulfoniques arylés se fait, comme on le sait, par l'action des amines aromatiques, comme par exemple l'aniline, etc., sur l'acide 1.8-naphtylaminesulfonique.

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'acides sulfoniques de cette nature, qui consiste à faire agir des amines aromatiques sur l'acide 1-naphtylamine-4.8-disulfonique; la formation de l'acide monosulfonique arylé a lieu, dans ce cas, avec élimination du groupe sulfonique dans la position 4.

Les exemples suivants feront comprendre clairement le procédé :

1. On fait chauffer 33 kilogrammes du sel de soude-acide, de l'acide 1-naphtylamine-4.8-disulfonique avec 300 kilogrammes d'aniline à environ 180° C. pendant 30 heures. Le produit de la réaction est rendu alcalin par l'addition de carbonate de soude, et l'excès d'aniline est éloigné par un courant de vapeur. La solution obtenue est refroidie et l'acide 1,8-phénylnaphtylaminesulfonique est précipité en acidifiant la solution.

2. On fait chauffer un mélange de 33 kilogrammes de sel de soude acide de l'acide 1-naphtylamine-4,8-disulfonique, de 1,6 kilogramme d'acide benzoïque et de 200 kilogrammes de p-toluidine, pendant 30 heures à environ 190°. On isole l'acide p-tolyl-1-

naphtylamine-8-sulfonique, dans les conditions indiquées dans l'exemple 1.

Au lieu de l'acide benzoïque on peut aussi se servir des chlorhydrates des amines aromatiques, comme par exemple le chlorhydrate de p-toluidine.

Préparation d'alcoyl-aminoacétopyrocatéchines

Par MEISTER LUCIUS et BRUNING [344.930]

On a trouvé que non seulement la chloroacétopyrocatéchine se combine avec des amines primaires aliphatiques en formant des sels (Dzierzowski., *Bull. de la Soc. Chim.*, 1894, t. XII, p. 907), mais encore qu'en laissant reposer la chloro-acétopyrocatéchine avec un excès de l'amine pendant quelque temps ou en chauffant ces deux corps en présence à une température peu élevée, l'atome halogène est échangé contre le résidu de l'amine. On obtient ainsi des alcoyl-aminoacétopyrocatéchines d'une grande valeur comme thérapeutiques.

On procède par exemple, comme suit :

Exemple. — 1 partie de chloro-acétopyrocatéchine finement pulvérisée, obtenue par la réaction du chloro-acétylchlorure et de la pyrocatéchine (J. Rus. phys. chim. Ges. 25, 154) est digérée dans la même quantité d'alcool; on ajoute ensuite une partie d'une solution aqueuse de 60 0/0 de monométhylamine. Il se forme d'abord le sel de la méthylamine de la dioxycétone chlorinée sans qu'une solution ait lieu. Après quelque temps, mais plus rapidement en chauffant à une température peu élevée, une autre réaction a lieu et le sel est transformé en méthylaminoacétopyrocatéchine qui se sépare sous forme d'une combinaison cristalline. Pour achever la transformation, on laisse reposer pendant quelque temps, on filtre le produit séparé et on le lave ensuite avec de l'alcool. Pour purifier, on peut dissoudre la combinaison dans de l'acide chlorhydrique dilué et précipiter d'abord les impuretés en ajoutant de l'ammoniaque et alors par un excès d'ammoniaque la méthylaminocétone pure.

La méthylamineacéto-pyrocatéchine représente une poudre cristalline blanche fort peu soluble dans l'eau, l'alcool ou l'éther et qui se décompose si elle est chauffée à 230° C., prenant d'abord une couleur foncée. Avec de l'acide chlorhydrique elle donne un sel facilement soluble dans l'eau et cristallise de l'alcool sous forme de cristaux incolores. Ainsi que la pyrocatéchine, la solution aqueuse donne avec du chlorure ferrique une coloration d'émeraude.

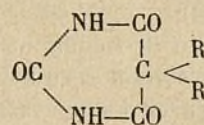
Comme la méthylamine, d'autres amines primaires aliphatiques, savoir l'éthylamine, se combinent avec la chloroacéto-pyrocatéchine.

Les qualités des combinaisons obtenues ainsi correspondent à celles de la méthylamine acéto-pyrocatéchine.

Procédé de préparation des acides dialcoylbarbituriques

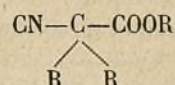
Par société FARBFABRIKEN vorm. Friedr. BAYER et Cie [343.834]

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

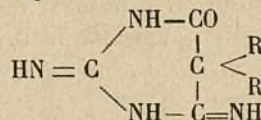


(R signifiant des alcoyles) qui sont d'une grande valeur technique.

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



avec la guanidine sous l'action des alcoolates de sodium ou de potassium et à traiter par des acides les 2.4-diimino-5-dialcoyl-6-oxypyrimidines ainsi préparées qui répondent à la formule :



Par le traitement aux acides les deux groupes imino sont échangés contre de l'oxygène avec formation des 2-4-6 trioxy-5-dialcoylpyrimidines.

Exemple. — On dissout 4, 6 parties de sodium dans 50 parties d'alcool absolu et l'on ajoute à la solution résultante 10 parties de chlorhydrate de guanidine. La moitié du sodium est employée pour mettre en liberté la guanidine. On filtre le chlorure de sodium précipité, on ajoute à la solution filtrée ainsi obtenue 17 parties de l'ester éthylacétique cyané

($\text{CN}-\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$) diéthylique $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ et l'on fait chauffer

le mélange de réaction pendant 6 heures au bain-marie. On chasse l'alcool par distillation, on dissout le résidu sirupeux dans de l'eau et l'on y précipite

la 2.4-diimino-5-diéthyl-9-oxypyrimidine par neutralisation avec de l'acide chlorhydrique. Le composé résultant fond à 295°. Pour la transformation dans l'acide diéthylbarbiturique on chauffe au bouillon pendant 5 heures un mélange de 10 parties de la 2.4-diimino-5-diéthyl-6-oxypyrimidine et de 20 parties d'acide sulfurique à 50 p. 100. La 2.4.6-tryoxy-5-diéthylpyrimidine se précipite en cristaux. On filtre et l'on purifie le composé ainsi obtenu par une recrystallisation dans de l'eau.

La 2.4-diimino-5-diméthyl-6-oxypyrimidine se prépare d'une manière analogue en partant de la guanidine et de l'ester de l'acide acétique cyané diméthylque. Par traitement aux acides on aboutit à la 2.4.6otrioxo-5-diméthylpyrimidine (l'acide diméthylbarbiturique).

Au lieu d'alcoolate de sodium on peut employer de l'alcoolate de potassium et au lieu d'acide sulfurique on peut employer d'autres acides comme par exemple de l'acide chlorhydrique, etc.

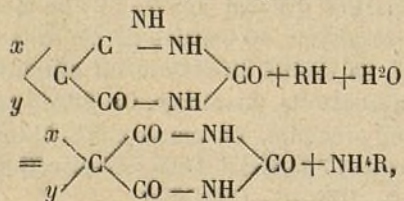
La diméthyl et la diéthyl-diimino-oxypyrimidine prennent aussi naissance en chauffant à 110° environ les esters de l'acide acétique cyané diméthylque ou diéthylque et la guanidine avec les alcoolates de sodium ou de potassium en forme solide.

Transformation des acides iminobarbituriques en acides barbituriques

Par E. MERCK

Pour produire l'acide barbiturique ou ses dérivés mono- ou disubstitués provenant de l'échange de l'atome d'hydrogène du groupe méthylque ou urique contre des radicaux organiques, au lieu de partir de l'acide malonique on peut prendre l'acide cyanacétique en chauffant les urées iminomaloniques, qui se forment sous l'influence des alcoolates de métal sur l'éther cyanacétique et l'urée ou leurs dérivés alcoylliques, avec des acides aqueux.

Le procédé est donné par l'équation



dans laquelle x et y représentent ou bien l'hydrogène ou bien des radicaux égaux ou inégaux.

EXEMPLE 1

Acide barbiturique. — Si, dans une quantité quintuple d'acide muriatique ou d'acide sulfurique

chauds et dilués dans la proportion de 1 à 3 environ, on chauffe l'acide iminobarbiturique que Traube (Berl. Ber. 33, p. 1371, 3036) désigne aussi sous la dénomination de 2,6-dioxy-4-aminopyrimidine, l'acide barbiturique se précipite par refroidissement sous la forme de ses cristaux caractéristiques.

EXEMPLE 2

Acide diéthylbarbiturique. — Si l'on chauffe pendant quelques minutes, jusqu'à l'ébullition, l'acide imino-diéthylbarbiturique fondant à 295° avec de l'acide muriatique (1 : 3) et que l'on fait évaporer jusqu'à siccité pour laver ensuite le résidu à l'eau, il nous reste l'acide diéthylbarbiturique, reconnu comme tel tant par son point de fusion de 191° que par l'analyse.

EXEMPLE 3

Acide dipropylbarbiturique. — Dans une quantité quintuple d'acide nitrique chaud, d'un poids spécifique de 1,2, on dissout l'acide dipropyliminobarbiturique fondant à 305°, et l'on fait bouillonner la solution pendant quelque temps. Si la solution est concentrée, il se précipite des cristaux même à la chaleur. Leur nombre devient plus considérable au fur et à mesure que la solution se refroidit. Les cristaux fondent à 146°. Leur analyse donne les chiffres qui répondent à la formule de l'acide dipropylbarbiturique.

EXEMPLE 4

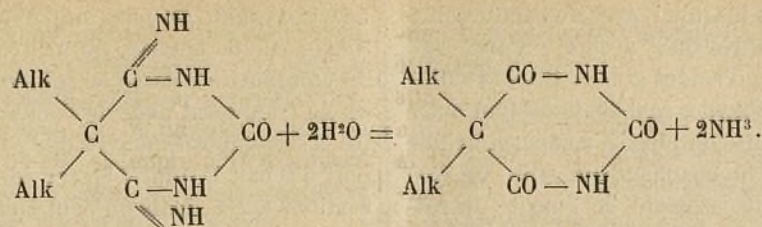
Acide dibenzylbarbiturique. — Cet acide s'obtient absolument de la même manière en faisant usage de l'acide dibenzyliminobarbiturique fondant à 296°. Le point de fusion du produit est de 222° C.

Transformation des acides diimino-ou triiminobarbituriques (diiminomalonylguanidines) en acides barbituriques.

Par E. MERCK [345.497]

Des descriptions annexées aux demandes de brevet des 3 juin et 20 juillet 1904, il résulte que, par leur chauffage avec des acides étendus, il est aisé de transformer les acides iminobarbituriques et les iminomalonylguanidines en acides barbituriques correspondants. La même réaction réussit tout aussi facilement avec les acides diiminobarbituriques et triiminobarbituriques (diiminomalonylguanidines). Dans cette dernière réaction, le groupe imide est remplacé par de l'oxygène pendant que l'ammoniaque se sépare.

Le procédé est donné par l'équation suivante :



Les acides barbituriques produits de cette manière ne diffèrent en rien de ceux pouvant être obtenus d'après les procédés décrits dans les descriptions indiquées ci-dessus et il a été trouvé par conséquent un nouveau chemin pour arriver aux acides barbituriques.

Exemple 1. — La 5-diéthyl-2-oxy-4,6-diiminopyrimidine du point de fusion de 272 degrés (corr.), produite à l'aide du diéthylmalonitril et de l'urée, est cuite dans la quantité quintuple d'acide sulfurique étendu (à 30 p. 100 environ). Après être refroidi, le mélange se solidifie en une masse pultacée cristalline, laquelle est filtrée ensuite au sucoir, lavée et cristallisée dans l'eau chaude. La substance ainsi purifiée entre en fusion à 191 degrés et possède ainsi toutes les autres propriétés de l'acide diéthylbarbiturique pur.

Exemple 2. — La 5-diéthyl-2,4,6-triiminopyrimidine, du point de fusion de 240 degrés, produite à l'aide du diéthylmalonitril et de la guanidine, est chauffée avec de l'acide sulfurique à 30 p. 100 environ dans l'autoclave pendant trois heures à 120 degrés. Après être refroidi, le mélange se solidifie en une masse pultacée cristalline. On éloigne les eaux mères, lave à l'eau et cristallise dans l'eau chaude. La substance ainsi purifiée fond à 191 degrés et possède toutes les propriétés de l'acide diéthylbarbiturique déjà connu.

Fabrication de bougies, d'huile à brûler, de graisses alimentaires, d'onguents ou pommades, savons, etc.

PAR M. CARL DREYMANN [343.158]

En vue d'obtenir de nouvelles combinaisons comme succédanés des graisses et acides gras, pour les bûts dans lesquels on fait usage de ces derniers, de nouveaux corps ayant des propriétés particulièrement précieuses sont produits selon la présente invention à base des combinaisons organiques formées jusqu'ici à l'aide de graisses et d'huiles, et cela par l'introduction de radicaux riches en oxygène et hydrogène, c'est-à-dire par acylation et éthérification, par l'introduction du groupe amide, ainsi que par condensation de ces nouvelles combinaisons ainsi obtenues,

entre elles ou avec d'autres acides gras, etc. En outre, selon l'invention, de nouvelles matières brutes pour la fabrication des savons, sont produites par une faible oxydation des acides gras, non saturés.

On forme, par éthérification de l'acide oléique, un ester qui, en raison de son grand pouvoir éclairant et de sa flamme sans odeur et sans suie, peut être employé comme huile à brûler, mais à l'état épuré, comme huile alimentaire. Les esters ainsi produits de certaines huiles de poisson et d'huile de ricin donnent de nouvelles combinaisons pour la pharmacie.

Le stéarate de méthyle donne une matière solide, brûlant avec une flamme brillante; cet ester, épuré, sert, en raison de son absence complète d'odeur et de saveur, comme succédané du beurre de cacao et de produits similaires, et, en raison de son grand pouvoir résorbant, il sert de base pour des onguents et comme succédané du spermacéti.

Les amides d'acides gras sont de précieux succédanés de la stéarine, et par une faible oxydation des acides gras non saturés, on obtient une nouvelle matière brute pour la fabrication des savons.

D'après le procédé faisant l'objet de l'invention, on emploie les combinaisons organiques suivantes :

1. — Les esters de la série d'acides gras, parmi lesquels figurent :

- a) Les acides monocarboniques,
- b) Les acides dicarboniques,
- c) Les acides oxycarboniques,

pour l'éthérification desquels on peut employer tant les alcools que les oxyacides ;

2. — Les produits de la condensation de ces combinaisons entre eux, ou avec d'autres corps organiques ;

3. — Les amides d'acides gras ;

4. — Les produits de la faible oxydation des acides gras non saturés.

Pour produire l'acide oxystéarique comptant parmi les oxyacides, on peut adopter avantageusement la méthode suivante :

On traite les graisses ou acides gras d'après l'un

des procédés adoptés jusqu'ici, avec de l'acide sulfurique concentré, et après qu'il a suffisamment agi, on ajoute au mélange d'acides gras et d'acide sulfurique un oxyde, hydroxyde, carbonate ou tout autre corps approprié pour combiner l'acide sulfurique mis en liberté lors du chauffage qui suit. On emploiera le plus avantageusement de l'oxyde de calcium ou de magnésium et, pour n'en employer que les plus petites quantités possibles, on débarrasse d'abord le mélange d'oléine et d'acide sulfurique de l'acide en excès en le faisant bouillir avec de l'eau comme à l'ordinaire, et puis on mélange l'acide gras avec l'oxyde pour neutraliser l'acide sulfooléique non décomposé.

En employant ces corps basiques, on réduit au minimum l'action destructive de l'acide sulfurique rendu libre lors du chauffage et de la distillation ultérieure des acides gras (c'est-à-dire sa reconstitution par la décomposition de l'acide sulfooléique ou acide oléique et acide sulfurique ainsi qu'en oléfines et acide sulfurique), et l'on obtient par suite un plus grand rendement en matière solide propre à la fabrication des bougies.

Mais, pour prévenir aussi toute autre décomposition de l'acide oxystéarique lors de la distillation, on éthérifie les acides gras à épurer et on fait distiller l'ester dans un courant de vapeur d'eau; au lieu de la vapeur d'eau, on peut employer également de la vapeur d'alcool ou un courant de gaz indifférent, tout en obtenant les mêmes résultats. Comme l'ester bout à une température beaucoup plus basse, il est moins facilement décomposé par la distillation qui s'opère sans formation d'hydrocarbures.

Les esters purs ainsi obtenus sont alors décomposés dans des autoclaves en acide gras et alcool, avec régénération de ce dernier, et on obtient à peu de frais des acides gras, absolument blancs dont on peut exprimer une oléine qui vaut la meilleure oléine saponifiée.

La faible oxydation d'acides gras, caractérisée ci-dessus sous 4, a pour but d'élever le nombre de saponifications et de permettre aux acides gras d'absorber plus de soude caustique.

Pour arriver à ce résultat, on soumet à une faible oxydation l'oléine ou toute autre matière brute contenant des acides gras non saturée employée dans la fabrication des savons. A cet effet, il suffit d'exposer l'oléine finement divisée à un courant d'air pendant plusieurs heures. Mais, on arrivera plus rapidement au résultat voulu si l'on ajoute à l'oléine, en même temps qu'on la soumet à l'action de l'air, un faible

agent oxydant. On peut employer comme tel du permanganate de potasse, du bichromate de potasse ou du chlorate de potasse en solution acide, du chlore ou un traitement avec de l'acide sulfurique concentré et décomposition avec de l'eau, etc. Dans la plupart des cas, il suffit d'élever le nombre de saponifications à 215, mais on peut facilement le porter à 240.

Le nombre de saponification de l'acide oléique pur est 198; on calcule d'après cela qu'il faut 14,14 kg. de soude caustique pour saponifier 100 kg. d'acide oléique. Par suite de ce que le nombre de saponifications est porté à 215, la consommation de soude caustique augmente jusqu'à 15,36 kg.; par conséquent, de 1,22 kg. ou de 8,6 0/0 en plus, qui influent naturellement sur la dureté et le rendement des savons.

Exemple 1. — On épure par expression le stéarate de méthyle obtenu en faisant chauffer de l'acide stéarique avec de l'alcool méthylique, et on l'emploie comme addition pour les bougies de stéarine.

Exemple 2. — On opère de même pour l'oxalate de méthyle obtenu de la même manière.

Exemple 3. — On éthérifie l'acide stéarique avec de l'acide ricinoléique et il en résulte un corps stéari-neux solide.

Exemple 4. — On épure l'oléate d'éthyle et le stéarate de méthyle; on emploie le premier comme huile alimentaire, et le second comme graisse alimentaire et aussi comme succédané du spermacéti.

Exemple 5. — On mélange le stéarate d'amide (obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'ester stéarique) avec de la paraffine ou de la stéarine, et on l'emploie comme matière à fabriquer des bougies.

Exemple 6. — De l'oléine avec un nombre de saponifications de 198 a donné un savon qui contenait 64,2 0/0 d'acide gras, ce qui correspond à un rendement de 155,7 kg. en savon. La même oléine avait, après l'action de l'air et d'un agent oxydant un nombre de saponifications de 215, et a donné, dans les mêmes conditions, après l'avoir saponifié et laissé déposer, un savon d'une teneur de 61,4 0/0 en acide gras; elle avait donc un rendement de 163,1 kg. en savon, c'est-à-dire 6,3 kg. de plus, et malgré cela ce savon était plus dur que celui fabriqué avec l'oléine ordinaire.

Explosif et procédé pour sa fabrication,

PAR JAMES CALET MITCHELL [347.694]

L'expérience montre que les éléments constitutifs

du bois de santal qui sont solubles dans l'alcool possèdent la propriété de préserver les explosifs qui sont composés d'oxydants et de substance à base de carbone, des effets nuisibles de l'humidité et que, de plus l'adjonction de bois de santal ou d'un extrait de ce bois aux explosifs leur donne une force propulsive plus grande tout en augmentant leur sécurité.

L'invention a pour objet l'application de ces propriétés ; il va maintenant être indiqué un exemple de cette application : la préparation d'un mélange explosif remplissant les conditions ci-dessus énumérées.

On mélange en vase ouvert, 30 parties de sucre de canne et 10 parties de sucre de lait, en chauffant environ jusqu'au point d'ébullition de l'eau. On éloigne alors la source de chaleur et on ajoute au mélange, encore chaud, soit une pâte obtenue en faisant digérer 4 parties de bois de santal dans 6 parties d'alcool, soit un extrait obtenu en ajoutant 6 parties d'alcool (de préférence de l'alcool du type anglais dit « overproof 188 ») à 4 parties de distillat de bois de santal ; cette addition se fait en vase ouvert jusqu'à obtention d'un produit ayant plus ou moins la consistance d'une huile épaisse. Le meilleur bois de santal à employer est celui qui est connu sous le nom de santal rouge. On laisse reposer environ 10 minutes et on ajoute 50 parties de chlorate de potassium. On agite le tout jusqu'à mélange intime des éléments constitutifs et l'on fait finalement sécher d'une manière quelconque et suffisamment pour permettre la granulation.

On peut remplacer le chlorate de potassium par la quantité équivalente d'un autre chlorate approprié, et les sucres par la quantité équivalente d'un hydrate de carbone convenable.

Les proportions indiquées ci-dessus sont celles qui ont donné les meilleurs résultats.

L'invention n'est cependant pas limitée à ces proportions. Elle ne consiste pas non plus uniquement à ajouter de l'extrait de bois de santal à un mélange de sucre de canne, de sucre de lait et de chlorate de potassium ; on peut, en effet, obtenir le même résultat en ajoutant les éléments du bois de santal qui sont solubles dans l'alcool, qu'on n'a pas besoin de séparer nécessairement des autres éléments constitutifs de ce bois, à d'autres mélanges explosifs formés d'oxydants et de substances à base de carbone.

L'emploi de l'alcool lui-même n'est pas indispensable ; l'expression « éléments constitutifs du bois de santal solubles dans l'alcool » doit être entendue comme désignant les éléments du bois de santal

dont la présence est essentielle pour la réalisation de l'invention.

Fabrication de poix avec des huiles lourdes de goudron

Par RUD. RUTGERS [347.498]

Le procédé qui fait l'objet de cette invention a pour but la transformation simple des huiles lourdes de goudron qui sont d'une vente difficile, en poix que l'on trouve à placer dans l'industrie.

Le procédé consiste en ce qu'on chauffe l'huile de goudron pendant un temps prolongé, en y introduisant en même temps de l'air préalablement chauffé de préférence et qu'on distille ensuite pour obtenir de la poix comme résidu de la distillation. La durée du chauffage et de l'introduction d'air, ainsi que la température à employer et la limite à laquelle on doit pousser la distillation du produit de la réaction, dépendent de la nature de la matière brute, c'est-à-dire de l'huile de goudron et de la nature de la poix que l'on veut obtenir, soit de la poix dure, soit de la poix molle.

En chauffant, par exemple, pendant cent heures de l'huile d'imprégnation ordinaire du poids spécifique de 1,079, en y faisant passer de l'air chauffé à 100 degrés et en distillant ensuite le produit de la réaction pour obtenir de la poix dure, on réaliserait un rendement d'environ 40 p. 100 d'une poix dure et cassante d'un noir brillant.

Quand les composants volatils du produit de réaction ne sont pas séparés de la poix par la distillation, le produit constitue un goudron préparé plus ou moins liquide, qui peut aussi trouver des emplois sous cette forme.

Tannage végétal rapide,

Par RODOLPHE BERTHON [347.741]

Le procédé, objet de cette invention, repose sur les points suivants :

- 1° Accroissement de la porosité de la peau ou « pseudo-hongroyage » ;
- 2° Enrobement des fibres de la peau dans une espèce d'émulsion huileuse, ou « émulsionnage » ;
- 3° Fixation du tannin en présence d'essence de térébenthine, et suivant le résultat cherché, de certains sels.

Le « pseudo-hongroyage » s'obtient en plongeant les peaux de 6 à 24 heures dans un bain de 12 à 15 p. 100 de sel marin additionné de 1 à 2 p. 100 d'un acide, sulfurique par exemple. On égoutte alors au frais pendant 6 heures.

L'émulsionnage s'obtient en plongeant les peaux ainsi préparées dans une solution renfermant 5 à 10 p. 100 de savon bien neutre ; on les y laisse de 10 minutes à 2 heures suivant le gonflement à obtenir. Il a pour but d'empêcher une action trop subite du tannin, ce qui rendrait la fleur cassante.

Le tannage se fait à la coudreuse ou au foulon, en bain concentré, saturé d'écorce par exemple. Pour les cuirs forts, on ajoute au bain, 0,5 p. 100 d'essence de térébenthine et autant de chlorate de potasse accompagné de traces de chlorure de cuivre ou de vanadium.

L'opération semble s'effectuer comme suit :

Le 1^{er} bain fixe la coriine sur la fibre de la peau, remplissant les interstices de sel acidulé qui, dans le bain de savon, précipitera ce dernier à l'état d'acides oléiques, margariques ou autres, et en imprénera la fibre par capillarité.

Pour que le tannin agisse sur une peau ainsi préparée, il faut la dépouiller progressivement de son revêtement huileux. L'essence de térébenthine du bain d'écorce intervient à cet effet ; de plus, par sa facilité à s'oxyder et à se désoxyder, elle précipite l'opération du tannage, laquelle semble résulter d'une oxydation du tannin par ou en présence de la gélatine.

Les oxydants activent en effet cette fixation, alors que les réducteurs (sulfite de soude par exemple) la ralentissent ou l'entravent complètement.

Enfin, la présence d'un corps oxydant dans le bain d'écorce développe encore la fonction oxydante de la térébenthine et l'activité du tannage. Comme indication précise de la durée du tannage, on peut se baser sur ce que le veau ne demande en tout que 4 ou 5 jours.

Les cuirs obtenus par ce procédé sont forts et bien nourris ; si l'on voulait au contraire des cuirs minces extra-souples, il y aurait intérêt à ralentir l'opération et à employer par conséquent le sulfite de soude au 1/1000 dans le bain tannant.

Il est bien entendu que l'ordre des opérations peut être interverti : ainsi, les peaux, au sortir des bains de pelanage sont directement plongées dans le bain de savon neutralisé par un excès d'huile. Au bout d'une heure environ, elles sont plongées dans un bain de sel marin à 12 p. 100 environ, acidulé par 0,5 p. 100 d'acide sulfurique et d'autant d'essence de térébenthine.

A ce bain, on ajoute progressivement et par fraction l'écorce, ou toute autre matière tannante jusqu'à concurrence de 3 kilogrammes par kilogramme de

peau. Les extraits, en proportion convenable, peuvent aussi être employés. L'intervention de l'ordre des opérations ne change évidemment rien aux phénomènes essentiels du procédé :

1^o Précipitation de l'émulsion huileuse sur la fibre ;

2^o Dissolution progressive de cette émulsion par l'essence de térébenthine et une pénétration plus rapide de cette dernière dans la peau par suite de son affinité pour les corps gras : la pénétration de l'essence étant reconnue un facteur de la rapidité du tannage.

Procédé pour la production de benzols et de leurs dérivés hydroxylés simples,

Par LUDWIG SCHOLVIEN [347.862]

Lorsque du charbon, du goudron ou un produit quelconque extrait du goudron, sont soumis dans un vase poreux, à l'action du courant électrique en présence d'un sel quelconque, d'un acide ou d'une base (inorganique ou organique, soluble ou insoluble) et d'eau (liée ou non), on obtient des benzols et de leurs dérivés hydroxylés simples, ce qui a été constaté par des expériences spéciales. Toute dissolution suffisamment conductrice, peut servir d'électrolyte extérieur. La nature et la disposition des électrodes sont indifférentes pour la réaction, car la formation des benzols et de leurs dérivés hydroxylés avec la matière première employée, s'opère aussi rapidement et indépendamment de la matière employée pour les électrodes ; il importe peu que l'anode ou la cathode soient introduites dans le mélange de réaction.

Il résulte de ceci, qu'on peut aussi supprimer le vase poreux et qu'à la place de courant continu, on peut employer du courant alternatif. On peut donc employer un récipient quelconque, dans lequel on fait plonger les deux électrodes sans l'interposition d'un diaphragme ; le récipient peut aussi servir lui-même d'électrode, s'il est construit en matière conductrice.

De très faibles courants suffisent déjà pour opérer la réaction, mais d'un autre côté aucune limite n'est tracée pour l'augmentation de la force du courant et les densités du courant à l'anode et à la cathode peuvent aussi varier dans les limites étendues. La température n'exerce aucune influence sensible sur la marche de la réaction.

Tant qu'il a pu être établi jusqu'à présent, la réaction décrite s'opère en deux phases. Il se produit d'abord une décomposition des combinaisons com-

pliquées avec formation de benzols et dans la seconde phase, ces benzols sont transformés en leurs dérivés hydroxylés simples.

On peut par conséquent produire de préférence, soit des benzols, soit leurs dérivés hydroxylés, selon qu'on arrête la réaction plus tôt ou plus tard.

Quand on emploie du benzol comme matière première, la première phase de la réaction se trouve naturellement supprimée.

Procédé d'acétylation de la cellulose, SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK [347.906]

Les procédés d'acétylation de la cellulose sont restés, jusqu'à ce jour, assez incomplets. Ils présentent, entre autres inconvénients, celui de maintenir l'acétylcellulose en dissolution dans l'anhydride ou l'acide acétique et rendent ainsi une précipitation à l'eau ou l'alcool indispensable.

Suivant la présente invention, on peut supprimer ce dernier inconvénient en effectuant l'acétylation en présence d'un liquide indifférent incapable de retenir l'acétylcellulose, tel que benzine, éther, etc.

Il suffira donc de traiter la cellulose mercérisée ou non, sous forme de coton, papier, bois, etc., ou encore l'hydrocellulose, par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle en présence d'acide sulfurique et d'un des liquides en question pris en quantité suffisante pour neutraliser l'effet dissolvant de l'anhydride ou acide acétique. En plus, on fera bien de se servir de cellulose imbibée d'eau, car on a remarqué qu'à l'état sec elle s'acétyle moins facilement et moins complètement.

Il est bien entendu que l'on peut imprégner aussi la cellulose d'acide sulfurique étendu, puis effectuer l'acétylation en présence des liquides précités sans addition d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est remplacé sans inconvénient par des acides sulfoniques organiques ou phosphoriques.

Le grand avantage de ce procédé est de permettre d'acétyle la bourre, les filés et tissus de coton sans en modifier l'aspect.

Enfin, il est à remarquer que l'emploi de celluloses ou d'hydrocelluloses imprégnées d'eau ou d'acide sulfurique étendu, est très avantageux aussi lorsqu'il s'agit d'acétyle sans les liquides indifférents en question.

L'acétylation se fait intégralement, sans les produits secondaires de décomposition que l'on rencontre habituellement.

Exemple 1. — 100 kilogrammes de bourre de coton dégraissé sont imprégnés d'eau et ramenés à une teneur de 10 à 20 p. 100 d'eau, puis incorporés dans un mélange de 400 kilogrammes d'anhydride acétique renfermant 0,25 p. 100 d'acide sulfurique concentré et de 1.500 kilogrammes de benzène. La masse est chauffée doucement au réfrigérant ascendant vers 70-75°, puis maintenue à cette température tant qu'une tâte n'est pas dissoute entièrement par le chloroforme. Ensuite la cellulose acétylée est essorée ou pressée, puis séchée.

Elle se dissout dans le chloroforme, l'aniline, l'acide acétique cristallisable et le nitrobenzène bouillant; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les filés ou tissus sont traités de même et gardent presque entièrement leur forme et aspect primitifs.

Avec plus d'acide sulfurique, l'acétylation se produit déjà à basse température.

Exemple 2. — 10 kilogrammes de coton dégraissé et secs sont incorporés dans un mélange de 50 kilogrammes d'anhydride acétique renfermant 5 p. 100 d'acide sulfurique concentré et 150 kilogrammes de toluène, puis chauffés au bain-marie vers 70-80°. Le coton se désagrège et forme bientôt une matière filandreuse soluble dans le chloroforme; on essore, lave et sèche.

Exemple 3. — 100 kilogrammes de coton en écheveau sont dégraissés, trempés dans de l'acide sulfurique à 6 p. 100, ramenés à une teneur de 10 kilogrammes de cet acide et placés dans un mélange de 300 kilogrammes d'anhydride acétique et 1.100 kilogrammes de benzène. On laisse reposer quelques heures en agitant fréquemment. Le tout s'échauffe et la fibre gonfle; on achève la réaction en chauffant au bain-marie, vers 60-65° et avec un réfrigérant à reflux, jusqu'à solubilité dans le chloroforme.

L'écheveau d'acétylcellulose est exprimé, lavé successivement à la soude diluée et à l'eau, puis séché.

Exemple 4. — 10 kilogrammes de coton dégraissé sont imbibés d'eau, puis ramenés à une teneur de 20 p. 100 d'eau environ et incorporés dans 60 kilogrammes d'anhydride acétique renfermant 0,5 p. 100 d'acide sulfurique concentré.

On modère la réaction en refroidissant et on fait ensuite digérer la masse vers 60-70° jusqu'à ce qu'elle se soit transformée en un liquide visqueux, bien homogène. L'acétylcellulose est isolée comme de coutume.

Le procédé est le même pour la cellulose mercérisée ou l'hydrocellulose.

Exemple 5. — 10 kilogrammes de coton dégraissé sont trempés dans de l'acide sulfurique à 5 p. 100 puis ramenés, à une teneur de 2 kilogrammes d'acide environ. On défait le gâteau et incorpore dans 40 kilogrammes d'anhydride acétique, qu'il est bon d'étendre de son poids d'acide acétique pour en mieux imprégner le coton. Le tout s'échauffe; on refroidit à l'extérieur de façon à ne pas dépasser 40°, puis lorsque tout est dissous, on précipite, lave et sèche l'acétylcellulose par les moyens connus.

Procédé de fabrication de l'acide hydroxy-stéarique,

Par STANDARD OIL COMPANY [348.089].

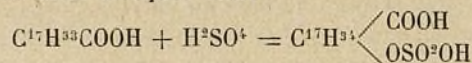
La présente invention a trait à un procédé de fabrication de l'acide hydroxy-stéarique

($C^{17}H^{33} \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$) à l'aide de l'acide oléique ($C^{17}H^{33}COOH$), en vue de réaliser une plus grande économie dans la production de cette première substance en augmentant son rendement dans une grande mesure comparativement à celui résultant de tout procédé employé jusqu'ici dans le même but, sans augmenter sensiblement, sinon pas du tout, la dépense nécessitée dans le traitement de l'acide oléique à transformer.

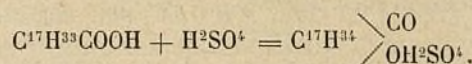
Pour mettre le procédé en pratique de la meilleure manière que l'on connaisse, on opère de la façon suivante :

On dilue d'abord l'acide oléique à traiter avec un diluant convenable, de préférence un hydrocarbure liquide de la série paraffine, ainsi nommée, sur lequel n'agit pas l'acide sulfurique (H^2SO^4). On peut employer tout pétrole distillé, mais pour obtenir les meilleurs résultats, on emploiera du pétrole d'un poids spécifique de 60° Baumé, dans la proportion d'environ deux parties par volume pour une partie par volume d'acide oléique. Toutefois, on peut employer d'autres diluants y compris l'un quelconque des éthers ou alcools, au lieu du pétrole, qui est cependant préférable; mais l'invention n'y est pas limitée, attendu qu'elle consiste, généralement parlant, dans l'opération préliminaire ayant pour objet de diluer l'acide oléique, avec le résultat et l'avantage de le subdiviser et de bien exposer toutes ses particules à l'action du réactif employé pour transformer l'acide oléique en acide oléique saturé, ce qui constitue la seconde opération du procédé. Dans ce dernier but, on peut employer un réactif quelconque qui exerce ce que l'on appelle en chimie une

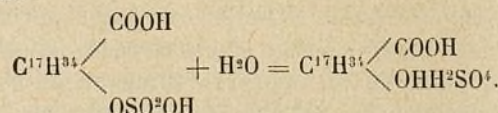
action polymérisante, tel que le chlorure de zinc ($ZnCl_2$); mais il est préférable d'employer de l'acide sulfurique dans la proportion d'environ une partie par poids pour trois parties par poids d'acide oléique, lequel absorbe l'acide sulfurique et forme de l'acide sulfo-oléique. Ainsi :



et



Les opérations qui précèdent devront être effectuées à une basse température n'excédant pas 4° C. environ. On soumet ensuite le produit qui en résulte à une troisième opération consistant à le chauffer avec de la vapeur qu'on y introduit, ce qui a pour effet de produire de l'acide hydroxy-stéarique, réalisant ainsi avant tout le but à atteindre, avec la réaction suivante :



En diluant ainsi l'acide oléique pour exposer davantage ses particules à l'action du réactif, on augmente de beaucoup le rendement en acide hydroxy-stéarique; l'augmentation étant de 100 pour 100 sur celui obtenu d'après les anciens procédés, dont le meilleur donne un rendement en acide hydroxy-stéarique n'excédant pas 25 p. 100 du quantum que l'on peut obtenir théoriquement de l'acide oléique traité, tandis que par le procédé actuel la moitié de l'acide oléique est transformé en acide hydroxy-stéarique.

On sépare alors de l'acide sulfurique la solution contenant l'acide hydroxy-stéarique produit, avec le pétrole et les substances sur lesquelles n'agit pas l'acide sulfurique, en laissant reposer pendant une heure ou plus le produit chauffé à la vapeur, ce qui fait que l'acide sulfurique faible descend par suite de son plus grand poids spécifique au fond du récipient dans lequel on effectue le traitement; on le soutire ensuite et on peut le concentrer de toute manière connue ou convenable pour le récupérer en vue de l'utiliser à nouveau de la manière déjà décrite. Après cela on ajoute à ce dernier du naphte de pétrole chaud, en proportion à peu près égale à la quantité d'huiles résiduaires, qui dissout l'acide hydroxy-stéarique et les autres substances contenues avec celui-ci dans le mélange; ou, au lieu de naphte, on peut employer à cet effet l'un quelconque

des éthers ou alcools, ou du chloroforme, ou tout autre dissolvant convenable. On laisse alors refroidir la solution à 4° C. environ, ce qui fait que l'acide hydroxy-stéarique pur se sépare sous forme de cristaux blancs, laissant les autres substances en solution dans le dissolvant. On filtre ensuite ce mélange pour récupérer les cristaux, qu'on laisse sécher en les soumettant à l'action d'uneessoreuse centrifuge, ou autrement, et ils sont alors prêts pour en faire usage. Le naphte ou autre dissolvant employé, contenant les autres matières, peut être séparé par distillation, les laissant comme résidu, récupérant le naphte pour l'utiliser à nouveau.

Par le procédé ainsi décrit, environ 50 p. 100 de l'acide oléique traité sont transformés en acide hydroxy-stéarique, ainsi qu'il est dit plus haut, et cela sans perte sensible, du réactif et des dissolvants employés. Le reste de l'acide oléique, qui en constitue environ 50 p. 100, a été transformé, par l'action du réactif, partiellement en stéaro-lactone

$C^{17}H^{34} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown O \end{matrix}$ le reste étant de l'acide oléique qui n'a subi aucune action. On peut récupérer ceux-ci par distillation, l'acide oléique arrivant par la tubulure de derrière de l'alambic et étant susceptible d'être traité de la manière décrite pour le transformer en acide hydroxy-stéarique.

En soumettant ainsi la charge primitive d'acide oléique au traitement, ainsi qu'il est décrit, en transformant à nouveau les stéarolactones résiduelles présumées en acide oléique et en soumettant de nouveau ce dernier au même traitement on récupère, de 454 litres environ d'acide oléique brut, un rendement d'environ 85 à 90 p. 100 d'acide hydroxy-stéarique, comparativement à 25 ou 30 p. 100, ce qui est le plus grand rendement que l'on peut obtenir par les autres modes de traitement connus.

Fabrication simultanée des carbonates, des hydrates et des polysulfures alcalins,

PAR M. PIERRE GERMAIN [347.927]

Les diverses opérations qui vont être indiquées dans le texte du présent brevet s'appliquent au traitement des sels de soude comme des sels de potasse. Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes, sauf en ce qui concerne la différence des équivalents chimiques. On supposera pour la concision de l'exposé que l'on traite les sels sodiques et il est entendu que l'on traiterait de même les sels potassiques.

On transforme d'abord le chlorure de sodium en

sulfate de soude par les meilleurs procédés connus, en usage courant.

Le sulfate de soude obtenu est desséché et pulvérisé. On le malaxe ensuite avec un carbure d'hydrogène qui se trouve naturellement additionné de silice. C'est une variété de schiste très bon marché.

Il se ramollit à la chaleur, se liquéfie même un peu. On y incorpore au moment où il est le plus ramolli la poudre fine de sulfate de soude.

Avec la matière molle obtenue, on en moule des briquettes qui ont durci par l'introduction du sulfate de soude desséché. Ces briquettes conserveront une consistance suffisante pendant la calcination, car l'effet lent et progressif de la chaleur sera de faire volatiliser le carbure d'hydrogène, qui rendait la pâte molle au moment de la malaxation avec le sulfate de soude.

Il survient un moment pendant la calcination où tout le carbure volatil s'étant évaporé, les briquettes sont dures et rigides, puis bientôt après elles redeviennent molles par suite de la fusion partielle de certains alcalis, qui se sont formés dans la masse. Etant donné, d'autre part, les grandes difficultés que l'on a rencontrées pour calciner des sulfates alcalins donnant naissance à des sulfures, à cause de l'attaque que faisaient ces derniers sur les matières composant les cornues et les fours, l'inventeur est parvenu à produire la calcination dans un four (type à ciment). Les parois intérieures du four sont en briques réfractaires ayant supporté une compression énorme. Elles ne se laissent pas attaquer, et comme dans ce four (type à ciment) les briquettes en calcination ne touchent pas aux parois, séparées qu'elles sont par une couche d'anthracite très minéralisé, les matériaux composant le four, nullement attaqués par les sulfures, ont une durée normale.

Les briquettes mêlées à de l'anthracite gaillouteux sont jetées à la pelle dans les fours. On opère ensuite la calcination à feu continu, en déchargeant et en rechargeant partiellement le four.

De même que dans la cuisson du ciment, malgré tous les soins apportés dans la répartition de l'anthracite autour des briquettes, il arrive presque toujours que le degré de calcination varie du rouge au rouge blanc pour les diverses briquettes faisant la charge d'un même four. A la décharge de ce four, quand les briquettes sont refroidies, on procède à la sélection de celles-ci. On en forme deux tas comme pour la sélection du ciment : on distingue les surcuits et les cuits. Les surcuits sont plus ramollis que

les cuits et ont noirci davantage. Ils sont donc faciles à reconnaître.

Les cuits, dans cette opération, renferment du carbonate de soude, des polysulfures de sodium, de la silice et du charbon.

Les surcuits renferment de la soude caustique, du polysulfure de sodium, de la silice et du charbon en plus petite quantité. La composition chimique de la croûte extérieure des briquettes déformées diffère de la composition de l'intérieur de ces briquettes. On n'y trouve aucune trace de charbon.

On effectue ensuite la séparation du carbonate de soude, du polysulfure et des impuretés, d'une part, puis de la soude caustique, du polysulfure et des impuretés d'autre part.

Caoutchouc artificiel.

Par M. H. BOUET [347.943]

La substance appelée caoutchouc artificiel a été combinée dans le but d'obtenir un produit similaire au caoutchouc pur pouvant offrir sur ce dernier les avantages suivants :

1° L'inaltérabilité dans ses contacts avec l'eau douce ou salée, ainsi qu'avec les acides, les alcalis et toutes dissolutions salines diverses ;

2° Consistance et ténacité bien supérieures, atteignant à la température ordinaire celle du gros cuir qu'il peut remplacer ;

3° Résistance à une tension considérable avant rupture et moins sensible à la chaleur que la gutta ;

4° Se prêtant à la plastique et au moulage. Cette nouvelle matière tenace quoique légère peut se prêter à toutes les formes quand elle a été ramollie ; par le refroidissement elle atteint une résistance intermédiaire entre celle du cuir et celle du bois, tout en conservant une assez grande élasticité ;

5° Mais conducteur de l'électricité et de la chaleur ;

6° L'élasticité et la souplesse peuvent être conservées indéfiniment en exposant ce produit pendant quelques minutes à la vapeur d'eau dès les premiers signes de trop grande rigidité ou de rupture ;

7° Les vieux déchets de ce produit peuvent toujours être utilisés et reprendre leurs qualités premières en les ramollissant et les pétrissant par le procédé décrit plus loin ;

8° Employée à chaud cette substance peut servir comme enduit et soudure pour la réparation et la reconstitution des parties usées des vieilles chaussures en caoutchouc avec lequel elle a une adhérence

complète, résultat n'ayant pu être obtenu jusqu'à ce jour ; elle peut également servir à réparer, enduire et souder toutes sortes de caoutchoucs mixtes, à souder rapidement des pièces aux pneumatiques avariés des bicyclettes et automobiles ;

9° Peut être employée et utilisée comme enduit isolant économique pour le revêtement des fils téléphoniques et des câbles sous-marins ;

10° Ce produit vulcanisé peut servir à confectionner des instruments divers, ustensiles et tuyaux, et à une foule d'usages artificiels.

Cette substance est composée et fabriquée de la manière suivante :

Composition

1° Cérésine (ou cire minérale) . . .	5 parties.
2° Laque ou gomme laque.	6 »
3° Goudron de Norvège.	13 »
4° Résine	3 »
5° Bitume de la Trinité.	6 »
6° Carbonate de magnésie ou magnésie calcinée.	17 »
Total.	50 parties.
7° Déchet et débris de vieille gutta .	100 parties.

Mode de fabrication

On fait fondre les cinq premiers produits soit à une chaleur très douce, soit au bain-marie, on incorpore le tout peu à peu et en remuant toujours à 100 parties de vieux déchets de gutta qu'on aura au préalable ramollie à l'eau bouillante et purifiée au tamis comme pour le caoutchouc.

On mélange ensuite et on pétrit hors du feu avec 17 parties de carbonate de magnésie ou de magnésie calcinée jusqu'à ce que la masse prenne une consistance homogène.

On coule alors ce produit dans des moules ou on le passe au laminoir pour en former des plaques de différentes épaisseurs suivant la destination d'emploi.

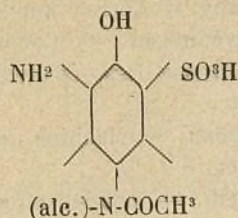
Les proportions ci-dessus ne sont pas immuables, mais peuvent varier soit suivant le degré d'oxydation ou d'usure des vieux déchets servant de base, soit suivant le degré de résistance ou de dureté à obtenir.

Procédé pour la préparation de l'acide p. acétylcoylamido-o-amidophénol-o-sulfonique et de colorants monoazoïques teignant sur mordant, qui en dérivent.

Par CASSELLA et Cie [338.980].

L'acide p. acétylcoylamido-o-amidophénol-o-

sulfonique, jusqu'ici inconnu, a été reconnu être une matière première très importante pour l'industrie des colorants azoïques. On l'obtient par les opérations suivantes : En diazotant et en faisant bouillir l'acétalcoyl-p-phénylène diamine on la transforme en 4. acétalcoylamido-1-phénol, qui, traité avec l'acide sulfurique, donne naissance à l'acide 1. phénol-4-acétalcoylamido-2.-sulfonique. Ce dernier se laisse nitrer et réduire sans se décomposer, et se transforme en un acide de la constitution suivante :



Lorsqu'on traite avec de l'acide nitreux l'acide p. acétalcoylamido-o-amidophénol-o sulfonique ainsi obtenu, il se transforme en une combinaison diazoïque jaune, facilement soluble, qui, combinée à des amines et des phénols, donne naissance à de précieux colorants monoazoïques teignant sur mordant. Ces colorants se distinguent par leurs nuances vives, leur bon unisson et une solidité remarquable.

Les exemples suivants expliqueront le procédé pour la production de l'acide p. acétalcoylamido o-amidophénol-o-sulfonique :

Exemple 1. — Production d'acétyléthyl-p-amidophénol.

17,8 kilogr. d'acétyléthyl-p-phénylaminédiamine sont dissous dans 400 litres d'eau et 19,6 kilogr. d'acide sulfurique à 66° B^e. On y ajoute après refroidissement 7,2 kilogr. de nitrite, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on fait bouillir jusqu'à complète cessation du dégagement d'azote. Par refroidissement de la solution, l'acétyléthyl-p amidophénol, jusqu'ici inconnu, cristallise sous forme d'aiguilles brillantes légèrement teintées en brun. Son point de fusion est à 179° C.

Exemple 2. — Production de l'acide acétyléthyl-p-amido-o-nitrophénol-o-sulfonique.

17,9 kilogr. d'acétyléthyl-p-amidophénol sont ajoutés à 90 kilogr. d'acide sulfurique monohydraté, à une température ne dépassant pas 60° C. On maintient la température à 50-60° C. jusqu'à complète sulfonation, puis on refroidit à 10° C. et à la température de 10-15° on verse lentement 15 kilogr. d'acide sulfurico-azotique contenant 45 0/0 de HNO³. On agite pendant quelques heures, on dilue avec de

la glace et on neutralise avec un mélange 50 kilogr. de craie et 50 kilogr. de carbonate de soude. Le sel sodique de l'acide nitrosulfonique ainsi obtenu est très soluble ; pour son emploi ultérieur il n'a pas besoin d'être séparé.

Exemple 3. — Préparation de l'acide acétyléthyl-p-amido-o amidophénol-o-sulfonique.

On réduit de préférence l'acide nitro-sulfonique à des températures inférieures à 100°, au moyen de sulfure de sodium. A la solution obtenue d'après l'exemple 2 on ajoute 72 kilogr. de sulfure de sodium cristallisé et on chauffe à 70-75° jusqu'à ce que la réduction soit complète. On filtre cette solution chaude et on précipite l'acide amido-sulfonique de la solution filtrée en ajoutant 29 kilogr. d'acide chlorhydrique. On purifie le produit obtenu en le dissolvant de nouveau dans du carbonate de soude et en précipitant avec de l'acide. L'acide p-acétyléthyl-amido-o-amidophénol-o-sulfonique s'obtient sous forme d'une poudre cristalline. L'acide libre est difficilement soluble, même dans l'eau bouillante. Par contre ses sels se dissolvent facilement dans l'eau. En le traitant avec de l'acide nitreux, l'acide p-acétyléthylamido-o-amidophénol o-sulfonique se transforme en un composé diazoïque jaune, très soluble et qui n'est même pas précipité de sa solution par l'addition de sel marin.

On obtient d'une façon analogue l'acide p-acétylméthyl-amidophénol-o-sulfonique, dont les propriétés sont absolument analogues à celles de la combinaison éthylée.

Les exemples suivants expliquent le procédé pour la production des colorants monoazoïques dérivant de l'acide obtenu d'après le procédé ci-dessus décrit :

27,4 kilogr. d'acide p-acétyléthylamido-o-amidophénol-o-sulfonique sont dissous avec 11,5 kilogr. de soude caustique à 40° B^e dans 500 litres d'eau. On refroidit à 0° et on ajoute rapidement et successivement 46,4 kilogr. d'acide chlorhydrique et 7,2 kgr. de nitrite. Dès que la dissolution est complète, on verse le composé diazoïque dans la solution aqueuse froide de 15 kilogr. b. naphthol, 12,5 kilogr. de soude caustique et 21 kilogr. de carbonate de soude. Le colorant se précipite ; il se dissout dans l'eau pure qu'il colore en bleu. En bain acide, il teint la laine en brun rougeâtre. Par traitement au bichromate de potasse la nuance vire au noir violet.

On bien : 27,4 kilogr. d'acide p-acétyléthylamido-o-amidophénol-o-sulfonique sont diazotés comme indiqué ci-dessus ; on y verse alors une solution

neutre de 36 kilogr. d'acide 1,8 dioxynaphtaline 3,6 disulfonique dans 200 litres d'eau et on ajoute 41 kilogr. d'acétate de sodium. Après 24 heures on précipite le colorant formé, par addition de sel marin. Sa solution aqueuse est colorée en rouge. En bain acide il teint la laine en violet. Par bichromatage la nuance devient bleu foncé et très solide.

D'une manière analogue on obtient d'autres colorants dérivés de l'acide p-acétyléthylamido-o-amidophénol-o-sulfonique diazoté, en le combinant avec des amines ou des phénols comme par exemple : Résorcine, Béta-naphtol, 1,5 Dioxynaphtaline, 2,3 Dioxynaphtaline, acide 1,4 Naphtolsulfonique, acide 1, Naphtol-3,6 disulfonique, acide Béta-naphtol-Béta-sulfonique, acide 2,7 Naphtolsulfonique, acide Béta-naph oldisulfonique R, acide 1,8 Dioxynaphtaline-4. sulfonique, acide 1,8 Dioxynaphtaline-3,6 disulfonique, m. phénylènediamine, m. toluylènediamine, 1,5 Amidonaphtol, acide 2,8 Amidonaphtol-6. sulfonique, acide 1,8,4 Amidonaphtol sulfonique, acide 1,8,5 Amidonaphtolsulfonique, acide 1,6,3 Amidonaphtolsulfonique, acide 1,7,3 Amidonaphtolsulfonique, acide 2,3 Amidonaphtol-6 sulfonique, acide 1,8 Amidonaphtol-3,6 disulfonique, acide 1,8 Amidonaphtol-2,4. disulfonique.

347.280. Hinkson. — Perfectionnements aux filtres électriques.

347.315. Berthon. — Mode de préparation des peaux en vue d'un tannage rapide.

347.373. Badische Anilin Soda-Fabrik. — Procédé d'épuration de cyanures.

347.399. Behal. — Procédé de préparation d'aldéhydes.

347.415. Société L. Vogel. — Introduction des gaz nitriques dans les chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

347.376. F. Bayer et C^o. — Préparation de nouveaux colorants azoïques.

347.546. Badische Anilin Soda-Fabrik. — Procédé de fabrication de Rhodamines.

347.416. Philiponeau. — Fabrication de cire gaufrée sur tissus.

347.485. Frost. — Perfectionnement aux appareils à vulcaniser.

347.592. Musnicki. — Appareil épurateur d'eau d'alimentation.

347.436. Tourneux. — Appareil grille-cadre pour le travail sans retrait des cuirs et peaux.

347.589. Bonnet, Spazin et Cie. — Perfectionne-

ments aux cuves de macérations employées dans la fabrication des extraits contenus dans les matières tannantes végétales.

347.455. Gare. — Solution pour le traitement du bois, des matières fibreuses, poreuses, etc.

347.734. Anilin Fabrikation. — Fabrication des éthers phénylés de l'acide o-oxy-benzolcarbonique.

347.655. Fr. Bayer. — Préparation de nouveaux colorants azoïques.

347.731. Beaugez. — Encaustique liquide.

347.713. Renoy. — Appareil de distillation.

347.740. Stavenhagen. — Corps filtrant formé d'une matière fibreuse disposée en couches de compacité croissante.

347.605. Moreau. — Machine pour l'écharnage des peaux à poils.

347.656. Lauch. — Condensation des substances tannantes.

347.702. Notelle et Leroux. — Procédé pour le traitement des matières cornées.

347.970. Meurer. — Production de sulfates métalliques au moyen de sulfures métalliques et de minerais sulfureux.

347.860. Fournier du Poy. — Traitement des plantes caoutchoucifères.

347.926. Ozone. — Filtre dégrossisseur continu à colmatage méthodique.

347.937. Oullié. — Condensateur.

347.842. Dougherty. — Machine à apprêter, huiler ou traiter mécaniquement les peaux avec une solution liquide.

347.853. Eilertsen. — Blocs antiseptiques.

348.149. Anilin Fabrikation. — Procédé de fabrication 1-6 ou 1-7-naphtylamine sulfoniques arylés.

348.178. Anilin et Soda-Fabrik. — Production de colorants de naphtaline noir-bleu.

348.229. Baumann. — Enduit hydrofuge.

348.248. Anilin et Soda-Fabrik. — Production d'un colorant monoazoïque rouge pour fabriquer des laques.

348.277. Colignon. — Peinture à la paraffine.

348.245. Lheure. — Tube détonant au trinitrotoluène.

348.246. Lheure. — Dispositif particulier d'amorçage des explosifs en trous de mines.

348.247. Lheure. — Nouveau type d'explosifs chloratés.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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