

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° 486

TOME XVI

JUIN 1905

Les Couleurs Laquées

Dans un précédent article, nous avons indiqué les méthodes générales de préparation des laques, tout en donnant un certain nombre de recettes.

Quand on se sert de ces laques pour rehausser des couleurs naturelles ou des couleurs minérales de fabrication, on obtient une classe de couleurs très importante au point de vue commercial et dont la carrosserie principalement fait grand usage, dans les nuances rouges et brunes.

Rouges. — Les rouges sont connus sous une infinité de noms commerciaux : *Rouges français, romains, américains, gaulois, etc.* Les noms seuls diffèrent, les produits étant tous identiques. Dans ces dernières années toute une fabrication nouvelle a été créée pour produire des rouges dit *sans plomb* ; nous avons eu occasion de les signaler déjà.

Les rouges ordinaires sont à base de mine-orange ou de minium. Les différentes nuances sont obtenues avec des éosines, des orangés, des ponceaux ; les différentes qualités par adjonction de sulfate de baryte et variations dans les quantités des matières colorantes employées.

Nous avons analysé toute une série de rouges, que nous avons ensuite reconstitués ; nous avons constamment trouvé : du sulfate de baryte, de

l'oxyde de plomb (minium ou mine-orange) et une matière colorante soluble dans la potasse. Nous avons opéré de la façon suivante : 5 gr. de rouge sont traités par une solution concentrée de potasse. Le liquide rouge obtenu, neutralisé par l'acide chlorhydrique, laisse déposer des flocons d'un jaune rougeâtre que l'on recueille sur un filtre taré ; on sèche et pèse. Le liquide provenant de cette seconde filtration est précipité par l'ammoniaque ; le précipité blanc est recueilli sur un filtre taré, lavé, séché et pesé.

Quant au résidu de l'attaque par la potasse, il est également lavé, séché et pesé. Traité par l'acide nitrique étendu, ce mélange d'oxyde particulier de plomb et de sulfate de baryte prend une coloration brune en raison de la formation d'oxyde puce de plomb que l'on dissout en ajoutant un peu de sucre. On filtre, lave bien à l'eau chaude, en incinérant le résidu et en le pesant, on obtient le sulfate de baryte. Le plomb se dose dans la solution.

Voici les résultats de quelques analyses.

1. — Mine-orange	81,75
Sulfate de baryte	12,32
Matière colorante	3,08
2. — Mine-orange	8
Sulfate de baryte	86,50
Matière colorante	1,86

3. — Mine-orange	67
Sulfate de baryte	28
Matière colorante	1,16
4. — Mine-orange	31,74
Sulfate de baryte	52,26
Matière colorante	3,20
5. — Mine-orange	41,10
Sulfate de baryte	54,68
Matière colorante	3,50

Nous avons écrit partout mine-orange ; mais, dans les rouges ordinaires, la mine-orange est remplacée par du minium dont le prix est considérablement plus bas. Il est vrai que les rouges au minium ne sont pas comparables, comme beauté, aux rouges à la mine-orange.

Etant données les considérations précédentes, la fabrication de ces rouges s'en déduit aisément.

L'éosine, donne, avec l'étain des laques jaune-orange : tandis que ses solutions aqueuses sont précipitées en rouge vif par l'acétate de plomb.

A une solution très étendue d'éosine, placée dans la cuve inférieure, on ajoute, en remuant, une solution d'acétate de plomb, placée dans la cuve supérieure. Quand le précipité est obtenu on y ajoute, en brassant énergiquement, le mélange de sulfate de baryte et de mine-orange suivant les opérations déjà décrites de lavage, passage au filtre presse, séchage, broyage et tamisage.

Voici quelques recettes :

1. — Eosine bleuâtre	6 k.
Acétate de plomb	9
Mine-orange	85
Sulfate de baryte	7
2. — Eosine bleuâtre	3 k.200
Acétate de plomb	5
Mine-orange	41 500
Sulfate de baryte	55

On comprend aisément le nombre de formules que l'on peut créer, en employant différentes qualités d'éosines et en faisant varier les proportions entre le sulfate de baryte et la mine-orange. Tous ces rouges à l'éosine pure ont une couleur franchement rouge, d'une grande richesse ; ils sont très frais de tons.

Si l'on ajoute un orangé à l'éosine, on fait virer la couleur et l'on obtient des nuances se rapprochant de la nuance des vermillons véritables. Ces rouges sont des *vermillons factices* :

1. — Eosine jaunâtre	0 k.750
Orangé II	0 900
Acétate de plomb	3
Mine-orange	71
Sulfate de baryte	26
2. — Eosine jaunâtre	2 k.900
Orangé II	0 800
Acétate de plomb	7
Mine-orange	71
Sulfate de baryte	24
3. — Eosine bleuâtre	2 k.
Orangé II	2
Acétate de plomb	7 200
Mine-orange	40
Sulfate de baryte	55

On peut obtenir également des rouges de nuances différentes en substituant à l'éosine : la ploloxime, la cyanosine, etc.

Nous avons signalé aussi les différents procédés de laquage de l'alizarine ; ces laques peuvent servir à la fabrication de rouges d'une solidité remarquable.

Le commerce exige des couleurs à bas prix, ayant néanmoins assez d'apparence pour séduire le client. Les éosines, et autres matières colorantes analogues, sont d'un prix trop élevé pour qu'on puisse songer à les utiliser dans la fabrication des couleurs communes. On s'adresse alors aux ponceaux qu'il est possible de se procurer maintenant à des prix extraordinairement bas. C'est avec ces matières colorantes que se fabriquent les rouges communs dits : *Rouge universel, rouge charron, etc.*

Voici un exemple de recette :

1. — Ponceau	3 k.500
Chlorure de baryum	7
Minium de plomb	30
Sulfate de baryte	66

Pour les détails de la fabrication, nous renvoyons à l'article sur les laques et à celui sur les procédés généraux de fabrication.

On peut modifier la nuance en employant divers ponceaux (2 R, 3 R, 4 R, 6 R, brillant, etc.), ou d'une façon générale, les matières colorantes azoïques se laquant bien et à bas prix.

Voici, par exemple, une formule utilisant la crocéine.

2. — Ponceau	5 k.
Crocéine orange	2
Chlorure de baryum	14
Minium de plomb	32
Sulfate de baryte	65

Enfin dans le but de modifier la nuance, et pour les qualités intermédiaires, on emploie, à la fois, les azoïques et les éosines.

3. — Ponceau.	4 k.
Eosine.	0 500
Chlorure de baryum.	8
Acétate de plomb.	0 800
Minium de plomb.	31
Sulfate de baryte.	65

Il va sans dire que ces trois recettes ne sont que des exemples et qu'elles peuvent servir de modèles à quantité d'autres formules.

Bruns. — Les couleurs brunes laquées sont employées en carrosserie principalement. Les noms sous lesquels ces couleurs sont vendues sont assez nombreux. Mais les matières colorantes employées, qu'il s'agisse de couleurs définies ou de mélanges, appartiennent presque toutes au groupe des matières colorantes diazoïques.

Certaines nuances claires s'obtiennent à l'aide des ponceaux, en remplaçant une partie du sulfate de baryte par diverses couleurs minérales : Bruns van Dyck, rouge métallique, brun-rouge etc.

1. — Brun d'Islande foncé

Rouge S. S.	12 k.
Chlorure de baryum.	48
Sulfate de soude.	36
Brun van Dyck rouge supérieur.	31
Sulfate de baryte.	29

Chacun des modes de laqueage a été indiqué antérieurement.

2. — Brun d'Islande clair

Ponceau.	8 k.
Chlorure de baryum.	32
Sulfate de soude.	24
Rouge métallique.	54
Sulfate de baryte.	19

3. — Brun de Suède

Amaranthe.	7 k.
Chlorure de baryum.	72
Sulfate de soude.	48
Brun-rouge.	50

On peut facilement diminuer le prix de revient, mais dans une proportion assez légère, en remplaçant une partie du brun-rouge par du sulfate de baryte.

4. — Brun Russe

Cérasine.	14 k.
Chlorure de baryum.	64
Sulfate de soude.	48
Brun rouge.	48

5. — Brun de Norwège

Cérasine.	16 k.
Chlorure de baryum.	72
Sulfate de soude.	54
Brun van Dyck rouge supérieur.	41

Parmi tous ces bruns, dont nous pourrions encore donner de nombreuses recettes, il en est, connus sous les noms de *Bruns Victoria*, qui se consomment en assez grande quantité. On connaît un grand nombre de formules pour la fabrication des bruns Victoria. Nous en fournirons deux à titre d'exemples.

1. — Brun Victoria clair

Cérasine.	12 k.
Ponceau 3 R. S.	2
Chlorure de baryum.	64
Sulfate de soude.	48
Brun van Dyck rouge supérieur.	20
Brun rouge.	11
Sulfate de baryte.	19

2. — Brun Victoria moyen

Cérasine.	16 k.
Chlorure de baryum.	72
Sulfate de soude.	54
Eosine.	1
Acétate de plomb.	1 600
Brun van Dyck rouge supérieur.	40

Pour les préparations de ces bruns Victoria on peut utiliser quantité de matières colorantes, connues sous les noms suivants : *Cramoisine*, *camélia*, *azorubine*, *nacarta*, *grenat V*, *grenat R*, etc. Ces noms commerciaux désignent des mélanges de matières colorantes définies.

De même que pour les rouges, on fabrique des bruns laques à bas prix. Les formules suivantes peuvent servir de types pour ces fabrications.

1. — Cérasine.	4 k.
Chlorure de baryum.	22
Sulfate de soude.	18
Sulfate de baryte.	60

Brun van Dyck ordinaire. . .	16
Brun rouge	10
2. — Rouge S. S.	3 k.
Chlorure de baryum . . .	12
Sulfate de soude	9
Sulfate de baryte.	64
Brun van Dyck ordinaire. . .	26
3. — Cérasine.	3 k.
Chlorure de baryum. . . .	15
Sulfate de soude	13
Sulfate de baryte.	62
Brun van Dyck ordinaire. . .	16
Noir de charbon	10

Toutes les formules que nous venons de donner sont largement suffisantes pour montrer avec quelle facilité il est possible de constituer une gamme extraordinairement variée de nuances. Il suffit pour cela de modifier les proportions et la nature des matières colorantes, d'une part ; et, d'autre part, de s'adresser aux différentes tonalités que l'on rencontre dans les bruns van Dyck, en variété rouge et en variété violette.

Verts. — Nous avons eu occasion de parler de la fabrication de ces verts qui sont, en fait, de véritables laques. La consommation de ces verts, généralement désignés sous le nom de verts à la chaux, est très importante. Mais ce sont toujours des couleurs à bas prix. Le vert acide et le vert brillant donnent des nuances différentes. Le premier fournit des tons bleuâtres ; le second des tons jaunâtres. Il y a donc déjà là un premier moyen de varier les nuances. On y parvient encore en choisissant certaines variétés de terres vertes se prêtant à ce genre de laquage.

CH. COFFIGNIER

CORRESPONDANCE

La rédaction de la *Revue de Chimie Industrielle* me communique une lettre de M. Herrenschnitt en date du 26 avril, lettre dont je rappelle ci-dessous la première partie :

« Je lis dans votre numéro de mars 1903 un article intitulé, *L'or dans la Mayenne*, signé PAUTRAT, dans lequel on dit... etc. »

« A la suite de recherches entreprises sur les minerais de la mine de la Lucette où j'étais chef du service chimique, je découvris que le sol très minéralisé renfermait des teneurs en or assez

« élevées ; ayant élargi le cercle de mes recherches, je fus amené à déclarer que je me trouvais en présence d'une des plus riches mines d'or connues quant à la teneur.

« Cette assertion de M. Pautrat est absolument inexacte.

« Lorsqu'en 1898 j'ai ouvert la mine de la Lucette, j'ai annoncé la présence de l'or dans les filons de cette mine et en mars 1903 reprenant les essais de ces minerais j'ai constaté officiellement l'existence de l'or payant dans la Lucette, je tiens les preuves à votre disposition. »

Je me contenterai, pour toute réponse, de donner à nos lecteurs un extrait du certificat qui m'a été remis le 31 décembre 1903 par M. Normandin directeur des mines et usine de la Lucette etc.. etc..

« Nous n'avons eu qu'à nous louer des services de M. Pautrat qui, tout en assurant son service avec régularité, a fait preuve, en plusieurs circonstances, d'initiative intelligente et a notamment signalé, le premier, la présence de l'or et autres métaux précieux en quantité appréciable dans nos minerais au mois de juin dernier. »

Quant aux discussions d'ordre technique qui terminent la lettre de M. Herrenschnitt, le sujet sur lequel les auteurs sont encore loin d'être d'accord nous semble d'un ordre trop spécial pour qu'une longue, et probablement inutile, controverse puisse intéresser nos lecteurs.

L. PAUTRAT.

LA GUTTA-PERCHA

La gutta, dont les emplois deviennent de plus en plus nombreux aujourd'hui, présente une grande analogie avec le caoutchouc, elle en diffère cependant par des propriétés tout à fait particulières qui ont donné à son utilisation commerciale l'importance que nous lui connaissons et ont amené la création d'une industrie toute spéciale que nous allons établir rapidement dans ses grandes lignes.

Historique. — La gutta-percha n'est réellement connue en Europe que depuis 1832, bien que certains auteurs affirment cependant qu'elle était déjà connue auparavant sous le nom de *mazer vood* et rapportée par un voyageur, John Tradescant. Elle fut à cette époque signalée par sir Montgomerie, chirurgien anglais établi à Singapoor. Celui-ci en fit l'objet d'une communication à la Société médicale de Calcutta, puis fit parvenir des échantillons à Londres

et à Paris. Les premiers échantillons qui parvinrent en Angleterre furent rapportés en 1843 par José d'Almeida, ami intime de Montgomerie. On reconnut de suite que cette substance peu élastique, plus rigide que le caoutchouc, douée d'une plasticité remarquable, sous l'action d'une faible élévation de température, était susceptible d'applications importantes et, dès 1843, elle était devenue un article d'une notable importance commerciale, qui alla toujours en s'accroissant, surtout lorsque le Dr Siemens eut montré que la gutta convenait merveilleusement à la construction des câbles télégraphiques sous-marins. Les demandes de gutta devinrent même tellement nombreuses à un certain moment que les indigènes, pour satisfaire à ces demandes, abattaient les arbres par forêts entières sans songer au lendemain. Heureusement que, grâce aux mesures énergiques prises par divers gouvernements coloniaux, cette action néfaste a pu être enrayée et que les producteurs ont fini par comprendre que la quantité de gutta fournie par un *Isonandra* abattu ne valait pas le produit que des incisions bien comprises permettaient d'en retirer chaque année. Quoi qu'il en soit la récolte est encore insuffisante et comme nous le verrons plus loin on essaie de tirer parti de tout pour extraire la gutta.

Origines de la gutta. — La gutta-percha existe comme le caoutchouc à l'état de globules en suspension dans le latex de divers arbres de la famille des sapotacées, notamment le *sapota mulleri*, l'*Isonandra gutta* (Ierrulaz) appelé encore le *Palaquium gutta* (Burk) ou *Dichopsis gutta* (Hoote), les *Palaquium* de diverses sortes : *Palaquium gutta*, oblong, folium, Borneense, Treubii, arbres dont la zone d'habitat paraît étroitement limitée à une étendue de 3° de part et d'autre de l'Equateur, de la presqu'île de Malacca à l'ouest à l'île de Célèbes à l'est. Les principales régions productrices sont l'archipel Malais, Java, Sumatra, Borneo, Malacca, Singapoore, Le Lahore.

On trouve aussi une variété de *Palaquium* sur les côtes du golfe de Siam.

Enfin MM. Dybowski et Fron ont proposé d'extraire la gutta de l'*Eucomia ulmoides* de la famille des Euphorbiacées.

L'*Isonandra percha* est un arbre de 15 à 20 mètres de hauteur sur 1 mètre environ de diamètre. Son bois est spongieux, tendre, traversé par des canaux longitudinaux remplis de gomme formant des veinures noires.

Composition de la gutta. — La gutta-percha a été l'objet d'études de la part de plusieurs savants entre autres Payen, Oudemans, Greville Williams, Hofmann, Berthelot, Milles. Elle se compose, d'après Payen, de trois corps :

La gutta.	75 à 82 0/0
L'albane	19 à 14 0/0
La fluavile	6 à 4 0/0

La gutta qui en constitue l'élément prédominant se présente sous forme de flocons blancs insolubles dans l'alcool. Oudemans lui attribue comme formule $C^{10}H^{16}$ ou mieux $C^{20}H^{32}$ d'après la composition centésimale.

$$C = 88,4$$

$$H = 11,76$$

L'albane est une résine blanche, d'aspect cristallin, plus lourde que H^2O , fusible à 160°, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, le chloroforme. Oudemans lui attribue la formule $C^{20}H^{32}O^2$ ou $C^{10}H^{16}O$, tandis qu'Oesterle lui donne $C^{10}H^{16}O^2$.

La fluavile $C^{20}H^{32}O$ (Oudemans) est une résine jaunâtre diaphane, un peu plus lourde que l' H^2O , cassante, friable, se ramollissant à 50°, pâteuse à 60° et liquide à 100, 110°. Elle est soluble dans alcool, éther, benzine, térébenthine, sulfure de carbone, chloroforme. Ces deux substances, comme on le voit d'après leurs formules proviendraient de l'oxydation de la gutta qui dédouble celle-ci en albane et fluavile, et est produite par l'influence de l'air, de la lumière, et de la teneur en eau du produit. Les proportions en varient donc suivant le degré d'ancienneté, le mode de récolte, les variétés.

Propriétés de la Gutta-Percha. — La gutta-percha du commerce se présente sous forme d'une substance gris blanchâtre, quelquefois blanche et transparente si elle est bien purifiée.

Sa densité varie suivant les sortes entre 0,975 et 0,980 et même davantage. En réalité, la gutta ne doit sa faible densité qu'à l'air enfermé dans ses pores, car un morceau de gutta maintenu un certain temps dans l'eau chaude finit par aller au fond.

A la température ordinaire, elle est souple, tenace, peu élastique, et peu extensible.

Le froid n'exerce pas d'action sur la gutta comme sur le caoutchouc. Il n'en est pas de même de la chaleur.

A 50°, elle se ramollit, elle peut alors être laminée ou étirée en fils; quelques secondes d'immersion

dans l'eau à 54-55° suffisent pour la rendre souple plastique et même visqueuse. Ces caractères s'accroissent au fur et à mesure que l'on élève la température; à 80° elle est fort molle, peut être pétrie et moulée.

A 100°, elle fond si elle est pure, les sortes commerciales ne fondent ordinairement que vers 130°. Au de là, la décomposition commence, elle distille en laissant un léger résidu charbonneux, le distillat est formé en majeure partie d'ésoprène et de caoutchouc.

A noter en passant qu'à 70-80° la gutta-percha peut-être pétrie et moulée, de sorte que deux morceaux portés à cette température peuvent parfaitement se réunir et se souder en un seul.

Si la température n'a pas été trop élevée, la gutta-percha reprend par le refroidissement sa consistance primitive, mais dès que l'on arrive au voisinage du point de fusion, elle reste visqueuse et peut même charbonner sous l'influence d'un corps très chaud.

Elle est très mauvaise conductrice de l'électricité (son pouvoir isolant si utilisé en électricité a été signalé par Faraday en 1848.) Elle oppose au passage du courant électrique une résistance énorme évaluée à 7×10^{24} unités C.G.S. par cm^3 à 0° c'est-à-dire qu'un cube de gutta de 1 cm. de côté oppose au courant une résistance égale à celle d'une tige de cuivre de même section et de $4 \times 33 \times 10^{19}$ mètres de longueur c'est-à-dire longue d'à peu près 300 millions de fois la distance de la terre au soleil. Cette résistance décroît très rapidement avec l'élévation de la température.

La gutta-percha est peu perméable, cependant elle s'imprègne d'eau sous une forte pression.

Structure. — Sa texture est celluleuse, mais si on lui fait subir une forte traction, elle s'étire et prend une texture fibreuse, elle est alors plus résistante; c'est ainsi que la gutta dont on a doublé la longueur par un fort étirage, supporte sans se rompre une force double de celle qui a servi à l'étirer, mais il est à remarquer que cette résistance ne s'applique pas dans tous les sens, elle cesse dès que l'on applique la traction dans le sens transversal.

Elle est insoluble dans l'eau à toutes les températures; elle supporte très bien l'action de la vapeur. La plupart des acides sont sans action sur elle. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en brun et dégagant de l'acide sulfureux; l'acide nitrique l'attaque en donnant un dégagement de vapeurs nitreuses, il lui communique des pro-

priétés explosives. L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque qu'à la longue. L'acide fluorhydrique ne l'altère en aucune façon. On a utilisé cette propriété pour confectionner les flacons et récipients devant contenir cette acide, Les alcalis sont sans action sur la gutta.

Les agents atmosphériques, air et lumière, ont une action très marquée sur la gutta. C'est même là une des raisons qui limitent les emplois de cette substance. La gutta exposée en effet à l'air et à la lumière ne tarde pas à subir une modification importante qui va de la surface au centre, elle durcit, brunit, se fendille, dégage une odeur piquante et acide, elle change de propriétés, devient plus soluble dans l'alcool, fond à une température plus basse et devient même conductrice de l'électricité.

Immergée dans l'eau elle ne subit pas cette influence néfaste.

Elle est soluble partiellement dans l'alcool et l'éther et complètement dans le chloroforme, l'essence de térébenthine, l'éther de pétrole, l'huile de caoutchouc, le toluène, les huiles de schistes, l'huile d'olives. La dissolution ne se fait pas comme celle du caoutchouc en ce sens qu'il n'y a pas gonflement. Ces dissolutions sont troubles, mais, filtrées, elles sont limpides et laissent après évaporation du solvant, la gutta-percha pure, à peu près analogue à de la cire vierge.

Extraction de la gutta-percha. — Les procédés d'extraction de la gutta-percha présentent de grandes analogies avec ceux employés pour la récolte du caoutchouc.

Primitivement, et dès les débuts de l'industrie de la gutta, les indigènes en présence des nombreuses demandes de ce produit, employèrent un procédé des plus barbares; ils abattaient les arbres à gutta pour en extraire tout le latex et peu ne s'en est fallu que par ce procédé, la totalité de ces arbres n'ait disparu. C'est ainsi qu'en trois ans, 270.000 arbres furent abattus. L'industrie de la gutta se ressent encore actuellement de ce coup terrible, et nous verrons plus loin que comme pour le caoutchouc, on cherche maintenant à tirer parti de tout ce qui peut être utilisé: feuilles, branches, etc. Ce ne fut que grâce à l'énergie d'une Compagnie anglaise et des gouvernements coloniaux que cette action destructive put être enrayée et que nous pouvons voir actuellement des procédés d'exploitation moins barbares et plus rationnels, mis en œuvre pour la récolte de ce produit.

Quoi qu'il en soit nous dirons néanmoins quelques mots de ce procédé primitif d'extraction.

Les arbres abattus étaient légèrement inclinés pour faciliter l'écoulement du latex, et celui-ci était recueilli dans desalebasses, les indigènes le faisaient bouillir dans des marmites pour séparer la gomme.

Aujourd'hui, on utilise pour la récolte du latex les procédés employés pour le caoutchouc.

On pratique sur le tronc des arbres à gutta des incisions d'où s'écoule le suc laiteux, celui-ci est recueilli dans des vases en feuilles de palmier ou en bois, ou simplement des feuilles de bananier ou dans des trous faits dans la terre où on le laisse se coaguler spontanément, chaque arbre fournit environ 50 à 60 s. de latex donnant 6 n. de gutta environ. On laisse coaguler de lui-même ou bien comme cela se fait pour le caoutchouc on l'évapore par couches minces.

On ramollit ensuite la gutta dans l'eau chaude et on en fait des pains ou des poires pour l'exportation.

Avant d'entrer dans le détail de la fabrication des objets en gutta, et le travail préalable de celle-ci il nous paraît utile de dire quelques mots sur divers procédés mis en œuvre en ces dernières années et qui consistent à extraire cette substance des feuilles des végétaux producteurs. Ces diverses tentatives dont plusieurs ont été couronnées d'un plein succès et sont devenues l'objet d'une industrie importante, ont été provoquées, comme nous l'avons déjà dit, par la rareté de la gutta obtenue par la récolte du latex des arbres.

Le plus ancien de ces procédés est celui de Rigole.

Il date de 1892. L'auteur proposait de traiter les feuilles et brindilles des arbres à gutta dans un appareil à épuisement méthodique par le sulfure de carbone, après les avoir au préalable traitées par l'acide chlorhydrique ou le chlorure de zinc pour éliminer les matières grasses et le chlorophylle. La gutta est ensuite isolée, par distillation de sulfure de carbone dans un courant de vapeur d'eau.

Vers la même époque, Sérullas proposait également deux procédés dans le même but.

Dans le premier, il préconisait l'emploi du toluène, après avoir traité les feuilles et brindilles par une lessive alcaline à 30/0, sous pression de six atmosphères à 110° qui facilite la pénétration du solvant, et dissout ou désagrège les tissus cellulaires, ou par une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, ou par le chlorure de zinc additionné d'acide chlorhydrique.

Dans le deuxième procédé, Sérullas supprime tout solvant, et se borne à détruire la cellulose. A cet effet, il dessèche les matières premières dans une étuve dans une atmosphère d'acide carbonique, les réduit en poudre fine, et les traite successivement par une lessive alcaline et par l'acide chlorhydrique. Une série de passages entre des laminoirs sur lesquels coule un filet d'eau tiède, des lavages répétés au réactif de Schweitzer, finissent par isoler complètement la gutta et à la débarrasser de tout débris cellulosique.

Dans une conférence faite à la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale en octobre 1892, M. Jungfleisch exposa l'économie des nouveaux procédés, il faisait constater notamment :

1° Que la gutta existait non seulement dans le latex, mais dans toutes les parties de l'arbre, et que les feuilles sèches ou vertes, le jeune bois, en contiennent de notables quantités, dignes de préoccuper les industriels ;

2° Qu'il y avait avantage à s'occuper de toutes les feuilles dont la cueillette n'entraîne par la mort de la plante ;

3° Que de tous les solvants, le toluène était le plus pratique et le plus avantageux.

Depuis les procédés se sont succédés, ils présentent beaucoup d'analogies entre eux. Nous allons néanmoins étudier les plus importants.

Arnaud et Houséal (1893) emploient un procédé purement mécanique. On commence par réduire les feuilles vertes séchées en pulpe ou en poudre assez fine, puis on la délaye dans une grande masse d'eau. Ce traitement a pour effet de faire remonter à la surface les cellules de gutta sous forme d'une écume. Celle-ci est recueillie et pétrie dans un appareil approprié. Pour en faciliter l'agglomération les auteurs conseillent de la malaxer avec de la gutta en feuille et de l'huile grasse, puis de chauffer le tout en autoclave vers 110-120°, de malaxer à nouveau, et enfin de saponifier l'huile grasse à chaud par une lessive alcaline.

En 1894, Blanchard et Vivier proposèrent d'extraire la gutta des feuilles par le tétrachlorure de carbone, après les avoir, au préalable, épuisées par un traitement à l'alcool qui sépare la chlorophylle et les autres impuretés.

En 1895, Félix Housant reprend le procédé Sérullas, en proposant de précipiter la gutta de la solution toluénique par l'acétone, ou par le froid. Cet auteur préconise même ainsi des précipitations fractionnées ayant pour but de produire, dit-il, des

mélanges en proportions diverses d'albane, de fluavile et de gutta.

Les matières premières sont réduites en menus fragments par passage dans un concasseur avec de l'eau ; légèrement alcaline, la pulpe est ensuite cuite 1 heure à 1 h. 1/2 en autoclave ; on lave le résidu avec de l'eau ce résidu est soumis ensuite à l'action ferments ; après traitement on tamise, lave, sèche et agglomère la gutta par passage entre des cylindres chauds.

Maurice (1897) emploie les microbes et notamment le bacillus amylobacter pour désagréger le tissu cellulosique et dégager la gutta.

Siemens et Obach (1896) font d'abord sécher les matières premières à basse température, puis ils les font passer dans un laminoir ou un désagréateur, et extraient la gutta de la poudre obtenue par la benzine, ou autre solvant lourd. On précipite ensuite par un solvant léger, à basse température et on lave avec ce même solvant, dont on entraîne les dernières traces par la vapeur d'eau. Comme on voit, ce n'est que la répétition du procédé Housant.

Mauny (1899) désagrège le tissu ligneux par une lessive caustique ; la lessive caustique est composée : eau 90, lessive des savonniers ; 10, lessive de KOH à l'action en autoclave, sous 20 atmosphères de pression. Il se forme des oxalates qui se déposent. La gutta est ensuite extraite par l'éther de pétrole.

Les procédés Friswel, Brooke Simpson and Spiller ne sont que la répétition de ceux de Sérullas traitement des feuilles déchiquetées par la soude sous pression, épuisement par CS₂ ou le toluène, et précipitation de la gutta par l'acétone, lavages à l'alcool, puis à l'eau.

Ces procédés méritent d'être retenus, car le rendement en gutta est supérieur à celui que l'on obtient dans la récolte par incisions. Ils ont en outre l'avantage de donner du jet en produit plus pur.

Un arbre de 30 ans peut fournir 25 à 30 kg. de feuilles vertes, ou 11 kg. de feuille sèches, donnant 1.000 à 1.100 gr. de gutta. Sérullas qui avait étudié sur place en Malaisie, la récolte d'après les procédés indigènes, avait trouvé qu'un arbre du même âge donnait au maximum 265 gr. de gutta souvent impure.

La gutta obtenue à l'aide des feuilles est colorée en vert par un peu de chlorophylle, on la distingue par cela de la gutta obtenu par incision, et elle est connue dans le commerce sous le nom de *gutta verte*.

Cette gutta quoique de bonne qualité puisqu'on en trouve dans le commerce à 12-14 fr. le kg. est

cependant moins appréciée que la gutta obtenue par incision. On reproche aux procédés opérant par solvants d'altérer les propriétés électriques de la gutta. Mais l'avis des savants actuels est que la gutta est plutôt déjà altérée dans les feuilles : il est d'ailleurs déjà prouvé que la gutta obtenue des feuilles vertes n'a pas la même qualité que celle des feuilles sèches. Il est en outre très probable comme cela a été démontré pour plusieurs végétaux à caoutchouc, que le latex des feuilles n'est pas le même que celui qui circule dans les parties épaisses de l'arbre.

En tout cas ces procédés ne sont pas encore bien exploités quoique plusieurs sociétés se soient occupées de l'extraction de la gutta des feuilles. Cela tient à plusieurs causes, 1° à la résistance des nègres à modifier leurs procédés de récoltes, 2° à la santé des arbres à gutta.

Ces procédés ne peuvent donc avoir d'avenir que du jour où les plantations d'essais seront en plein rapport, et que des résultats concluants auront montré qu'ils peuvent fournir un apport sérieux à l'industrie de ce produit.

Travail de la gutta. — Comme le caoutchouc, la gutta nous arrive des pays d'origine souillée par diverses impuretés, bois, sable, graviers, terre, etc. On la découpe en feuilles minces ou en copeaux à l'aide d'un coupe-racines ou d'une râpe, en refroidissant avec une eau alcaline ou légèrement chlorurée, puis on la lave à l'eau froide : les impuretés tombent au fond et la gutta surnage, elle est enlevée et triturée entre des cylindres armés de dents, et transformée en bouillie d'où l'eau élimine facilement les impuretés, puis elle est ramollie dans de l'eau à 100°, puis laminée entre des cylindres en feuilles plus ou moins épaisses suivant les besoins. Quelquefois on la soumet ensuite à une fusion pâteuse à 110-115° qui élimine complètement toute trace d'eau.

Plusieurs procédés ont été proposés pour la purification de la gutta, la plupart consistent à faire usage de solvants, et à forcer la solution obtenue par une forte pression à passer entre les mailles de tamis disposés en étages, et de finesse différente. Les solvants préconisés sont de toluène (Ramsay 1898) l'huile de pétrole (Wilmonsky 1897) le pétrole à 35 pour dissoudre les résines (Gourgault 1902)

Fabrication des objets en gutta. — Elle est très simple elle consiste à faire passer la matière pâteuse entre des cylindres chauffés puis à mouler les feuilles ou fils obtenus. Pour la fabrication des

tubes en gutta qui servent à recouvrir les câbles télégraphiques, on se sert de machines analogues aux vermicellières, à travers lesquels on force la gutta fondue à passer à l'aide d'une pression énergique. Ces tubes sont protégés ensuite par une spirale de fils d'acier ou de fer très serrés, par des bandes de coton paraffiné par des mélanges d'huile de caoutchouc et de résines, qui ont pour but de protéger la gutta contre l'influence oxydante de l'eau et de la terre humide, qui la rend cassante et lui enlève ses propriétés isolantes. La plupart des autres objets se font par moulage, étant donnée, comme nous l'avons dit sa remarquable propriété de se pétrir et de se façonner à chaud.

Usages. — Il sont très nombreux. Nous avons déjà mentionné son emploi considérable comme isolant des fils et câbles électriques, et pour les objets devant résister à l'eau de mer tel que les bouées sous-marines. Elle est ainsi très employée à la confection des moules pour galvanoplastie. A cet effet on prend avec la gutta un moulage à chaud de l'objet à reproduire. Ce moule, traversé par un fil de platine et recouvert d'une couche de plombagine ou de poudre de bronze qui le rend conducteur, forme la cathode des bains de cuivrage, de nickelage etc. : Le métal s'y dépose en une mince couche adhérente.

Elle sert, comme nous l'avons dit, à la confection des bouteilles à HCl, des cuvettes destinées à contenir cet acide pour les graveurs sur verre.

La médecine et la chirurgie font usage d'une notable quantité d'instruments ou appareils en gutta : sondes, bougies, cathéters, seringues, cornets acoustique, feuilles pour vésicatoires, appareils pour fractures.

Elle sert à la confection de chaussures et de vêtements imperméables.

L'industrie des produits chimiques en consomme également une certaine proportion : tubes, robinets, pompes, soupapes, clapets, siphons, pistons.

On en confectionne également divers objets pour l'économie domestique : étuis, porte-voix, cannes, fouets, manches de couteaux, boutons, tabatières, cadres, lambris, corniches, bustes, statues.

On en fait aussi des courroies destinées aux ateliers où règne constamment de l'humidité qui altérerait très vite les courroies en cuir.

On confectionne également avec la gutta des rouleaux d'impression, des bobines et rouleaux de filature.

En solution on s'en sert pour hydrofuger le cuir,

les tissus légers, les métaux. Souvent on la mélange alors à de la cire, du suif, de la gomme laque. On l'emploie comme mastic dentaire.

Mélangée à de la résine ou à d'autres substances elle sert fréquemment à confectionner des mastics hydrofuges.

La gutta, en raison de son peu d'élasticité, est rarement employée seule, et on lui ajoute souvent des proportions variables de caoutchouc, qui lui donnent plus de souplesse et d'élasticité. Le mélange le plus employé est une partie de gutta et deux parties de caoutchouc.

Si au contraire on veut la rendre plus rigide et fusible on l'additionne de 10 à 30 0/0 de gomme laque. Le même but est atteint en la plongeant dans SO_4H^2 concentré quelques instants et lavant à grande eau (Mackintosh). Une addition de 3 0/0 de paraffine ou de suif la rend moins altérable à l'air. Un traitement à chaud par une solution de NaOH caustique 0,40 gr. par litre produit le même effet (Hall 1869).

Plongé dans un bain de ZnCl_2 bouillant et concentré ou soumis à l'action des vapeurs nitreuses, la gutta acquiert un éclat presque métallique et une grande douceur au toucher. Ce traitement est souvent mis en pratique dans la confection des objets en gutta.

La gutta comme le caoutchouc peut être vulcanisée et la vulcanisation produit sur elle des modifications analogues. Les procédés sont à peu près semblables, mais avec cette différence que l'opération est beaucoup plus délicate à conduire car il faut éviter les soufflures qui se produisent dans la main par suite du dégagement d'une huile essentielle. On les évite par addition de terre de pipe en quantité égale à celle du soufre, par chauffage préalable à 150-160° soit par addition très faible de soufre, soit par addition de litharge.

La vulcanisation a pour effet de rendre la gutta moins fusible et plus résistante aux rayons du soleil. Elle est beaucoup moins pratiquée que celle du caoutchouc.

Suivant la dose de soufre on obtient des produits de consistance et d'aspect différents : à 15 0/0 la gutta ressemble à de la corne.

Si on augmente la dose de soufre et la durée du chauffage, on obtient la gutta-percha durcie, substance noire très dure, susceptible de prendre un beau poli et pouvant se travailler comme l'ivoire, que l'on peut colorer en y incorporant diverses poudres et dont les usages sont les mêmes que ceux de l'ébonite. On

peut aussi obtenir la gutta durcie en faisant passer un courant de chlore dans une solution de gutta et dans CS^2 .

R. ROBINE ET M. LENGLEN.

EMPLOI DE L'ALUMINATE DE BARYTE pour l'Épuration des Eaux d'Alimentation des Générateurs

Depuis quelques années, l'emploi de l'aluminate de baryte a été préconisé pour la précipitation totale du sulfate de chaux contenu dans les eaux d'alimentation des chaudières à vapeur.

Les avantages que l'on a fait valoir pour cet emploi étaient notamment la précipitation du sulfate de chaux sans formation de sels solubles — les corps formés : le sulfate de baryte et l'aluminate de chaux étant tous deux insolubles — et d'autre part ce fait constaté dans la pratique qu'il faut moins d'aluminate de baryte que n'en indique l'équation chimique pour épurer une eau donnée.

Il résulte d'un examen sérieux de la question, que l'on ne doit pas accorder à ce procédé tous les avantages que lui ont donnés ses promoteurs ; outre le prix élevé du produit — ce qui est un facteur industriel important — il y a lieu de tenir compte des observations que M. G. Arth, directeur de l'Institut chimique de Nancy a faites après une étude approfondie de ce mode d'épuration (1).

D'après M. Arth :

« La solution commerciale, marquant 5 degré Bé, contient au début 12 gr. 6 d'alumine, 23 gr. 3 de baryte par litre — ces quantités ne correspondent pas à un rapport moléculaire simple.

« Quoique conservé dans un flacon bien bouché, le liquide présente après un certain temps un dépôt blanc d'alumine et de baryte légèrement carbonaté ; ce dépôt blanc a continué à se former il en résulte qu'on ne peut garder cette solution intacte, même à l'abri de l'air. »

Quant au mode d'action, G. Arth a fait réagir à l'ébullition pendant 20 minutes une quantité connue d'une solution titrée d'aluminate de baryte commercial, sur un volume connu d'une solution titrée de sulfate de chaux pur, — il a recueilli le précipité sur

un filtre et l'a analysé, — ses observations sont les suivantes :

Comme il avait été constaté, l'aluminate de baryte ne réagit pas comme le veut la théorie.

« En aucun cas, on n'a pu constater dans le précipité l'absence complète d'acide sulfurique soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, et toujours il y a de la chaux dans le liquide filtré, il se produit donc toujours un équilibre exacte, et non une réaction totale. Il est impossible de calculer à l'avance la dose de $BaO\ Al_2O_3$, nécessaire pour l'épuration.

« En résumé il est réellement possible de précipiter une quantité donnée de sulfate de chaux avec une dose théoriquement insuffisante d'aluminate de baryum, mais le liquide obtenu après l'opération n'est jamais totalement exempt de composés solubles. »

Ces expériences s'appliquent à l'aluminate de baryte vendu en solutions, quant à ce produit vendu en frites, le titre en matières solubles est généralement peu élevé, et diminue beaucoup avec le temps par suite d'une rétrogradation semblable à celle de la solution.

Il résulte donc de tous ces faits que ce procédé ne donne pas les résultats qui avaient été annoncés au début, et ne sont pas en rapport avec son prix élevé d'application qui est au moins cinq fois celui de la précipitation du sulfate de chaux par le carbonate de soude, ce dernier procédé donnant toute satisfaction lorsque l'on emploie le réactif sans excès et proportionnellement à l'eau vaporisée par la chaudière.

F. CHEVALET

Ingénieur-Chimiste.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Nouvelle méthode pour la détermination de la viscosité des huiles minérales claires, par DR RUDOLF NETTEL (*Chem. Zeit.*, 1903, 29, 385).

L'auteur préconise pour la détermination de la viscosité, la simple détermination de la durée de chute d'une goutte d'eau à travers une hauteur d'huile déterminée, cette durée étant, toutes choses égales d'ailleurs, fonction de la viscosité.

Le principe du procédé est le suivant : on détermine la durée de chute de gouttes d'eau égales à travers deux huiles de viscosité connue, d'après Engler par exemple.

(1) *Bulletin Société Chimique*, XXVII, p. 164.

Les deux huiles doivent comporter une différence de viscosités sensible, au moins 10 à 20 degrés Engler. Si on divise chacun des nombres obtenus par la valeur de la viscosité correspondante, alors on obtient deux facteurs, dont la différence est fonction de la différence des densités.

De ces données, on peut déduire le facteur propre à chaque huile de la manière suivante : soit F_A le facteur de l'huile la plus visqueuse connue exprimé par la fraction :

$$\frac{\text{Durée de chute de la goutte d'eau}}{\text{Viscosité suivant Engler}}$$

Le facteur de l'huile la plus fluide connue F_A et F_x le facteur de l'huile inconnue. Alors F_x sera le nombre par lequel il faut diviser la durée de chute pour obtenir la viscosité en degrés Engler, soit :

$$F_A - \left[\frac{F_A - F_x}{\text{densité A} - \text{densité } x} (\text{densité A} - \text{densité } x) \right]$$

La fraction entre parenthèses indique la variation en moins du facteur par 0,001, c'est-à-dire par unité de densité ; l'expression entière entre parenthèses la variation négative pour l'huile inconnue correspondant à sa densité et la formule totale le facteur cherché. Le terme F_A ainsi que la fraction entre parenthèses sont constants, et ce n'est que la différence des densités qui varie.

Le calcul se réduit donc à une simple division. L'exactitude du procédé a été vérifiée par de nombreux essais.

Exemple : la durée de chute d'une goutte d'eau dans une huile de densité 0,905, d'une viscosité Engler 18,7 à 20° C., à une hauteur déterminée, étant 153 secondes ; dans une autre huile de densité = 0,890, d'une viscosité 6,3, toutes choses égales, 42 secondes ; les facteurs respectifs de ces deux huiles seront 8,2 et 6,7.

D'après cela une huile inconnue de densité 0,906 aura pour facteur :

$$8,2 - \left[\frac{8,2 - 6,7}{0,905 - 0,890} \cdot (0,905 - 0,906) \right] = 8,3.$$

La durée de chute dans cette huile ayant été 227 secondes, la viscosité est :

$$\frac{227}{8,3} = 27,35.$$

Bien entendu, dans la détermination de la durée de chute, il faut que les dimensions de la goutte d'eau, la hauteur de chute, l'épaisseur de la couche d'huile traversée, le diamètre du tube contenant l'huile et la température doivent être constantes.

L'auteur termine son étude par la description de l'appareil qu'il a construit pour ces déterminations.

Fabrication du coton hydrophile (*Ind. Roum.*, 1905, 13, 113).

Ce produit, de fabrication récente, trouve de nombreux

emplois : matière filtrante, pansements, manchons à incandescence, fabrication des vernis, etc. Ces débouchés expliquent le fait que les Etats Unis à eux seuls rémunèrent un capital de 125 millions de francs par cette industrie. C'est vers 1877 que le coton hydrophile est entré dans le domaine industriel. Préparé avec soin, son pouvoir absorbant atteint jusqu'à 15 fois son poids d'eau.

Le choix de l'espèce de coton pour cette fabrication est excessivement important. Les meilleurs cotons sont ceux nommés : Orléans, Texas, Allenseed, Mabile et Banders.

La fibre doit être la plus propre et la moins colorée possible ; les fibres non mûres du coton mort, les poils qui garnissent la base de la graine n'ont pas de canal cellulaire et ne sont pas doués de pouvoir absorbant. Le traitement chimique les rend cassants.

Le pouvoir absorbant est obtenu en faisant disparaître toute trace de corps gras au moyen d'un dissolvant volatil, comme l'essence de pétrole, le bisulfure de carbone ou par simple traitement alcalin, sans aller jusqu'au blanchiment.

Les principales phases de la fabrication sont :

1° *Opérations mécaniques*. — Echantillonnage, assortiment, épuration, battage et cardage. Ensuite le coton est étendu en nappe ou en ruban, suivant qu'on veut obtenir de l'ouate antiseptique ou de la gaze ;

2° *Opérations chimiques*. — Le coton nettoyé aussi bien que possible par les premières manipulations est lavé à l'ébullition dans des cuves, puis soumis au traitement par les alcalis pour saponifier toutes substances étrangères comme cire, corps gras, etc. On soutire la solution alcaline, essore le coton, le passe à l'acide, l'essore de nouveau, recommence un traitement alcalin, et ainsi de suite 12 fois.

3° *Seconde série d'opérations mécaniques*. — Séchage à 105°, étalage, cardage, mise en rouleaux et stérilisation.

Pour obtenir de la gaze, le traitement est semblable, seulement les opérations mécaniques comportent quelques différences : le coton est peigné, étiré, filé, tissé, puis soumis au traitement chimique comme ci-dessus, ainsi que les opérations mécaniques qui suivent, seulement il faut en plus un étirage au tendeur et un pliage mécanique.

Une attention particulière doit être accordée aux douze phases du traitement thermique et à la stérilisation. Le coton hydrophile est en somme un coton surblanchi et l'opération essentielle est le traitement alcalin.

Le coton est « débrouillé » dans une solution de soude caustique à 40/0 environ. Ce traitement détermine un déchet pouvant atteindre jusqu'à 70/0 suivant la concentration de la lessive et la durée de l'action. Ce traitement est suivi de l'opération de blanchiment à l'aide d'une solution d'hypochlorite de chaux renfermant 0,10/0 de chlore. Ce blanchiment est poussé jusqu'à l'extrême ; il faut que toutes les substances étrangères à la cellulose disparaissent dans les opérations suivantes. On lave ensuite dans une solution d'acide sulfurique à 20/0, puis retraité à l'alcali, lave et passe à l'acide pour éliminer tout ce qui est

soluble, les sels minéraux, les taches de fer. Ensuite il faut complètement éliminer toute trace d'acide pour prévenir l'affaiblissement de la fibre au séchage ; pour cela on lave longuement à l'eau additionnée de savon, qu'on rince ensuite, sans quoi le coton jaunirait. Certains fabricants laissent toutefois le savon, ou ajoutent du chlorure de calcium, ou bien le transforment en sulfooléate afin d'accroître la douceur au toucher et l'hygroscopicité de la fibre, mais cela au détriment de la couleur. Comme on termine par un lavage à fond, la nature des eaux exerce une grande influence. Chaque fibre de coton hydrophile est poreuse et capillaire et forme ainsi un filtre qui compte plus de 300 millions de fibres par kilogramme. La charge normale d'une chaudière à lessiver est de 500 kilogr., donc constituant un filtre de grande capacité, le coton retiendra toutes les impuretés de l'eau employée.

La stérilisation est un point important et bien que beaucoup d'hôpitaux l'effectuent eux-mêmes, l'industrie en livre des ouates et gazes stérilisées. Les ouates sont stérilisées au formol, les gazes à la vapeur. On opère dans des cylindres en acier, contenant 1.000 kilogr. de coton ; on y crée le vide et fait agir la formaldéhyde pendant deux heures ou la vapeur sèche pendant une heure.

Densité du beurre de cacao, par M. RAKUSIN (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 12).

L'auteur a trouvé pour le beurre de cacao une densité de 0,9702 à 20°, en se servant d'alcool à 70 0/0. Ce nombre concorde mieux avec celui trouvé par Dieterich, soit 0,976 à 15°, qu'avec celui trouvé par Hager, soit 0,945 à 0,946 à 15°.

Poids moléculaire moyen des acides gras fixes du beurre de Hollande, par DR A. OLIG et DR J. TILLMANN (Ztschr. f. Unt. u. Nahrungs-u. Gen., VIII, n° 12).

Les auteurs ayant préparé eux-mêmes le beurre avec du lait des vaches de Hollande ont constaté que le poids moléculaire moyen des acides gras fixes est en été compris dans la plupart des cas, mais pas toujours, dans les limites indiquées par Juckenack et Pasternack. En automne, par contre, ce poids moléculaire est supérieur aux limites ci-dessus mentionnées. On ne peut donc déclarer falsifié un beurre dont le poids moléculaire dépasse 261.

Influence de la durée de l'ébullition sur l'indice de saponification de la cire d'abeilles, par DR SCHWARZ (*Ztschr. f. Off. Ch.*, XI, n° 4).

L'auteur a constaté qu'une heure d'ébullition suffit pour la saponification de la cire non fraudée, en opérant le chauffage sur une toile d'amiante.

Il opère sur 2 à 3 gr. de substances et ajoute 25 cc. de lessive potassique alcoolique demi-normale (préparée avec de l'alcool à 96 0/0). Avant le titrage de l'excès d'alcali, avec une solution aqueuse demi-normale d'acide chlorhydrique, on ajoute 30 cc. d'alcool neutre, distillé sur de la

potasse. La saponification à froid, selon la méthode de Henriques, donne également de bons résultats, si on ajoute 25 cc. de solution normale alcoolique de potasse, préparée avec de l'alcool absolu, à la solution chaude de la cire, dans 25 cc. de benzol, chauffe 1/2 minute au bain-marie bouillant, jusqu'à limpidité, et puis abandonne 20 heures au repos. Avant titrage à l'acide, ajouter 40 cc. d'alcool neutre, sans quoi on obtient des valeurs trop faibles. Même avec des cires contenant de la paraffine, la saponification complète est obtenue au bout d'une heure d'ébullition avec de la potasse demi-normale.

Emploi des huiles de goudron pour le chauffage, par A. RISPLER (*Chem. Zeit.*, d'après J. d. U. G., 1905, n° 4,55).

L'auteur constate d'abord l'opportunité du moment pour discuter la question, vu les nombreuses tentatives faites actuellement pour appliquer dans ce but les dérivés du pétrole. Depuis de nombreuses années, les huiles de goudron sont utilisées pour le chauffage, mais les résultats sont gardés secrets. Ainsi, la marine autrichienne les utilise pour ses torpilleurs et le point d'éclair élevé (95° à 105° C.) de ces produits, présente de réels avantages sur les dérivés du naphte.

Au point de vue financier, comme d'après les essais faits sur une grande échelle, 100 livres d'huile de goudron équivalent à 200 à 220 livres de bon charbon criblé, le prix des huiles ne doit pas excéder 2 à 2,2 fois celui du charbon et c'est sur cette base que doit être calculée l'économie de ce système.

Le principal dans cette application est le choix d'un foyer convenable et les avantages du combustible liquide résident dans leur utilisation rationnelle. En effet le réglage pour un combustible liquide est plus aisé que pour un combustible solide, car la négligence du chauffeur et l'excès d'air nécessaire déterminent des pertes notables.

La combustion des huiles minérales est réalisée par leur injection au moyen de vapeur, sous forme de brouillard, dans le foyer. La grande quantité de chaleur développée détermine une usure des plaques métalliques et impose de protéger par un garnissage de briques, les conduites tubulaires des générateurs, types Cornouailles et Lancashire. Les gros corps de chaudières sont moins exposés, étant protégés par une voute qui divise la flamme. La grille est supprimée et remplacée par une plaque en fonte ou en fer qui ferme le cendrier et empêche l'air d'arriver par en dessous.

L'air nécessaire à la combustion entre par les ouvertures de la porte du foyer pour arriver ensuite au pulvérisateur, ce qui permet d'éviter tout excès et d'obtenir une bonne combustion.

L'auteur décrit l'appareil utilisé pour cette combustion, ainsi que son fonctionnement. Une disposition particulière permet l'emploi des résidus d'huiles anthracéniques, en évitant l'engorgement par des cristaux.

L'huile de goudron employée comme combustible pour le chauffage des cornues à goudron, etc., présente l'avantage de permettre par un facile réglage de la flamme, d'assurer une distillation régulière des matières renfermées dans la cornue. Ce mode de chauffage est surtout avantageux, selon l'auteur, pour fractionner l'acide carbolique brut. Le briquetage d'un four est moins détérioré par l'emploi de l'huile que par le chauffage au charbon.

Emploi du carbure de calcium comme explosif dans les mines, par GUÉDRAS, (*R. I.*, 1905, 59).

L'auteur a été guidé dans cette voie par la force brisante des mélanges explosifs d'acétylène et d'air. Le carbure de calcium, préalablement granulé, puis chargé dans une cartouche préparée spécialement comme suit : sur le fond repose la charge de carbure et au-dessus séparée par une membrane isolante, la charge d'eau, puis enfin une partie évidée où l'on place une amorce électrique. Sur le côté de la cartouche se trouve une tige de fer formant percuteur et destinée à crever la membrane. Le trou de mine achevé, on place la cartouche, on frappe le percuteur pour crever la membrane et on bourre. Au bout de cinq minutes, le dégagement d'acétylène ayant eu le temps de se produire, on fait détoner l'amorce. L'explosion a lieu, mais au lieu d'effet éclatant, il y a simplement soufflure; la roche n'est pas émietlée et on peut l'abattre ensuite en gros morceaux, au pic ou à la pointerolle. La charge est de 50 grammes de carbure, soit 15 litres d'oxygène.

Essai des huiles pour lampes de mineurs de sûreté, par LISHMAN (*Colliery Guardian*, 1904, 30 décembre).

L'auteur a essayé les différentes huiles employées dans un même brûleur de lampe de sûreté, en chargeant les lampes avec 50 grammes des huiles en essai et en la faisant brûler durant six heures de suite dans un photomètre, dont le but était de maintenir constante (en mouchant convenablement la mèche) une intensité lumineuse de 0,4 bougie. La quantité d'huile consommée durant cet essai était ensuite mesurée en pesant la lampe et déduisant la tare de la lampe pesée à vide auparavant. Dans ces conditions, la qualité de l'huile était d'autant meilleure, que la consommation de l'huile et l'entretien de la mèche étaient moindres.

Avec l'huile de colza pure, les lampes brûlent très mal et nécessitent une attention constante pour le mouchage de la mèche, si on veut maintenir l'intensité d'éclairage voulue. L'huile de coton donne les mêmes résultats, les mèches ayant tendance à charbonner; l'huile de phoque et l'huile de baleine ne sont pas supérieures; les autres huiles végétales ou animales ne donnent pas de meilleurs résultats. Donc en cas d'emploi d'une de ces huiles, leur choix n'est inspiré que par la question de prix, puisque leur valeur technique est la même pour les différentes espèces.

Les huiles minérales ont donné de meilleurs résultats et lorsque leur inflammabilité dépasse 25 °F, il est bon de les mélanger avec des huiles grasses végétales. Avec 50 0/0

d'huile de coton l'éclairage est assez bon, avec 34 0/0 il est bon, avec 25 0/0 il est très bon. Toutefois dans ce dernier cas, la mèche a tendance à charbonner et par les froids divers il se forme des dépôts de stéarine solide. En remplaçant les huiles végétales par les huiles minérales, il faut que les mèches de lampe soient pleines au lieu d'être tubulaires, et le tube de la mèche doit avoir 43 millimètres de long au lieu de 32 millimètres dans les lampes à huile végétale ordinaire.

L'huile de coton et la réaction de Halphen, par K. FISCHER et H. PEYAU (*Zeit. Unt. Nahr. u. Gen. Mitt.*, 1905, 81).

Les auteurs ont constaté que certains réactifs, notamment l'acide sulfureux, peuvent rendre l'huile de coton inactive aux réactions de Halphen et de Bechi, sans modifier sa nature.

Méthode nouvelle pour la recherche de la saccharine, par VON MAHLER (*Chem. Zeit.*, 1905, 32).

Cette méthode est basée sur la propriété du sodium ou du potassium métallique fondus avec des combinaisons organiques sulfurées, de former des sulfures alcalins, facilement caractérisables à l'aide de nitroprussiate de sodium. On procède de la manière suivante : on évapore à sécheresse la solution éthérée de la substance suspecte et on introduit le résidu dans un petit tube fermé d'un bout et contenant un petit morceau de potassium ou de sodium métallique. On chauffe alors le tube et on le jette, chaud encore, dans un gobelet contenant une solution fraîchement préparée de nitroprussiate. La production d'une coloration rouge-violet indique la présence de saccharine dans la substance examinée.

Essai de la naphthaline camphrée du commerce, par G. GRIGGI (*Boll. Chim. Fam.*, 1904, 713).

Pour doser le camphre dans ce produit, l'auteur s'est servi d'acide acétique glacial, qui dissout le camphre à froid et la naphthaline seulement à chaud. Il a trouvé que le produit analysé contenait seulement une très petite quantité de camphre.

Réactions se manifestant dans la détermination de l'indice d'iode, par F. H. VON LEENT (*R. C. P. et Ap.*, 1905, R., 132).

Les constituants actifs des solutions de von Hubl, d'Ephraïm et de Wigs sont le monochlorure d'iode et l'acide hypoiodéux qui, tous deux, sont absorbés, ce qui est indifférent au point de vue iodométrique. Les produits d'addition qui en résultent ne subissent aucune modification par l'action de l'acide chlorhydrique; ce dernier est mis en liberté dans la détermination de l'indice d'iode et provient du dédoublement hydrolytique du monochlorure d'iode et de l'addition d'acide hypoiodéux. Il n'y a point de substitution d'hydrogène par un halogène. L'indice d'iode permet d'évaluer les combinaisons non saturées con-

tenues dans les corps gras. Pour cette détermination, la préférence est à accorder à la solution de Wigs, c'est-à-dire solution de monochlorure d'iode dans l'acide acétique à 99 0/0.

Sur la recherche des résines et des huiles de poisson dans les vernis à base d'huile de lin,
par M. W. LIPPERT (*R. Fett. Harz. Ind.*, 1905, 4).

La réaction de Storch-Morawski est très importante au point de vue de l'analyse des vernis à base d'huile de lin. On l'exécute de la manière suivante :

On fait tomber deux à trois gouttes de vernis dans une éprouvette d'environ 10 mm. de diamètre, en évitant d'en souiller les parois, et on ajoute environ 1 cc. 5 d'acide acétique glacial, on mélange bien et on abandonne au repos jusqu'à ce que la majeure partie du vernis se soit de nouveau réunie à la surface. On fait couler alors le long des parois une petite quantité d'acide sulfurique ($d=1,53$), qui se rassemble au fond de l'éprouvette. Entre les couches d'acide sulfurique et d'acide acétique, il se forme un anneau brun présentant différentes colorations dans sa partie supérieure, teintes qui s'accroissent par une légère agitation. Les vernis purs ne fournissent qu'une teinte brun foncé. En présence de résinates et d'huile de résine ou d'huiles de poissons, il y a production de colorations variant du rouge au bleu. L'huile de maïs, aussi, provoque une coloration rouge.

Essai de la cire d'abeilles, par G. BUCHNEN (*Chem. Ztg.*, 1905, 32).

Il n'est pas exact que certaines variétés de cire se saponifient difficilement ; bien au contraire, la cire est un corps aisément saponifiable, à condition qu'on fasse bouillir fortement le mélange de cire et de lessive alcaline ; dans ces conditions, cette dernière subit une concentration qui active la saponification. L'auteur recommande le mode opératoire suivant : on opère sur 3 gr. 6 de cire et après avoir déterminé l'indice d'acide, on la recouvre dans un matras de 35 cc. de potasse alcoolique demi-normale. On munit le matras d'un extracteur Soxhlet et d'un réfrigérant à boule. On fait bouillir vivement pendant une heure. Il faut qu'il y ait assez d'alcool pour qu'il reste 10 à 20 cc. de liqueur dans le matras lorsque l'extracteur est plein.

L'action du froid sur l'huile de lin, par L. E. ANDÈS (*Chem. Rev.*, 1905, n° 4, 79).

L'auteur a eu l'occasion d'examiner dans une expertise si les températures inférieures à zéro sont susceptibles de modifier l'huile de lin au point que, revenue à la température ordinaire, elle perde sa limpidité et que chauffée à 27° C., elle « casse », c'est-à-dire dépose des flocons foncés. Il a été constaté que, malgré des températures atteignant — 49° Réaumur, l'huile de lin n'est à aucun point de vue altérée et conserve les caractères habituels.

Sur l'altération photogénique et rancide des corps gras, par Dr MAX WINCKEL (*Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs-u. Genussmittel*, 1905, n° 2).

Des essais effectués, l'auteur tire les conclusions suivantes :

La modification que subissent les corps gras sous l'action de la lumière est différente de celle qu'ils subissent dans l'obscurité (sans intervention de la rancidité).

Les deux altérations sont de nature chimique.

La rancidité se produit sous l'influence de microorganismes.

La réaction de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique pour caractériser l'altération ne se produit pas en même temps que la réaction.

Le phénomène chimique qui se produit lors de l'altération du beurre est différent de celui qu'on constate avec les autres corps gras.

La rancidité est constatée par les sens, parce que les réactions de l'altération ne réussissent pas avec le beurre et sont trop sensibles avec les autres corps gras.

Pendant la décomposition des corps gras, l'acide oléique joue un rôle prépondérant ; ses produits de décomposition déterminent les réactions dites de « l'altération ».

Succédané du copal, par Dr CARL GOLDSMIDT (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 32, 444).

Comme succédané du copal des Indes ou de Zang-Bas, l'auteur préconise la résine obtenue avec un excès de formaldéhyde, de la monométhylaniline et de l'acide chlorhydrique ; abandonnant ce mélange au repos à froid et précipitant la résine avec une lessive de soude. On filtre et recueille la résine prête à l'emploi.

Sur le « factice » foncé (*Oils, Col. and Drysalt.*, XVII, n° 1).

On obtient le « factice » foncé au moyen d'huile de maïs.

On chauffe pendant 30 minutes 36,3 litres d'huile de maïs et y ajoute 9,2 kil. de soufre fondu, en agitant sans interruption. L'huile monte vite et le chaudron doit être rapidement retiré du feu, sans quoi il y a débordement. Le contenu est transvasé dans un récipient refroidi et agité. Après refroidissement, le produit est emballé et conservé.

Avec 3 kil. 150 de matières premières, on obtient environ 3 kil. de « factice ». Il faut environ 41 0/0 de soufre, tandis qu'avec l'huile de coton ou de colza il n'en faut que 26 0/0.

Avec le colza, on emploie les proportions suivantes : colza, 2 l. 25 ; benzine, 4 l. 5 ; soufre, 400 gr. et manganèse, 15 gr.

N. CH.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾348.189. — **Procédé de fabrication de l'acide nitrique et de ses combinaisons par la voie électrique.**

WESTDEUTSCHE THOMASPHOSPHA-WERK

Dans toutes les tentatives faites pour produire de l'acide nitrique par la voie électrique, au moyen d'étincelles électriques ou d'un arc électrique agissant sur de l'air, de quelque façon qu'on réglât la dimension de l'arc et la vitesse de l'air et quel que fût l'agent dans lequel se faisait l'absorption des gaz formés, il ne se formait jamais de l'acide nitrique pur, mais il se produisait toujours un mélange de parties égales d'acide nitrique et d'acide nitreux. Ainsi Muthmann et Hofer, dans les rapports de la Société chimique allemande (année 36, n° 2, page 452, ligne 2 d'en bas), appellent déjà l'attention sur ce que le procédé électrique donne un mélange de parties égales d'azotate et d'azotite, dont l'utilité pratique est douteuse et dont l'oxydation pour arriver à l'azotate pur offrirait beaucoup de difficultés. Von Lepel confirme ce fait dans son travail « sur la combinaison de l'azote atmosphérique sous l'action particulière des décharges électriques » (Greifswald, 1903, page 33) et fait remarquer qu'il faut encore s'assurer si la présence de l'azotite dans un produit destiné à servir d'engrais, en remplacement du salpêtre du Chili, est nuisible aux plantes cultivées. Il fait alors lui-même les expériences nécessaires et annonce dans les rapports de la Société chimique allemande, année 37, n° 4, page 719, que la solution nitreuse d'acide nitrique, neutralisée avec du carbonate de soude, donne un produit fertilisant qui est absorbé comme le salpêtre du Chili. Schulz aussi, dans sa dissertation inaugurale « Influence des azotites sur la germination et la croissance des plantes » (Konigsberg 1903) s'est occupé de cette

question et arrive à des résultats analogue à ceux de Lepel.

Malgré ces résultats apparemment favorables, un azotate qui contient de l'azotite ne convient pas comme engrais parce que l'azotite est une matière très déliquescente, qui attire très facilement l'humidité de l'air, qu'il est impossible de maintenir sèche, et qui précisément, à cause de la quantité d'eau qu'elle contient constamment, entraîne à des frais de transport plus élevés parce qu'il faut toujours expédier en même temps un certain poids d'eau ; enfin, un tel produit s'agglomère en morceaux qui ne peuvent pas être répandus par les machines à épandre l'engrais. D'autre part, l'acide nitrique ne sert pas seulement pour la préparation d'engrais, mais il trouve encore d'autres applications industrielles étendues, par exemple dans la fabrication de la poudre à canon, pour laquelle la présence d'azotite dans le nitre est très gênante. Par conséquent, comme l'acide nitreux nuit sous tous les rapports à l'acide nitrique, sa formation doit être supprimée.

Or, il a été constaté que la formation de l'acide nitreux pendant la production de l'acide nitrique par la voie électrique peut, sans que le rendement en acide nitrique soit diminué, être réduite considérablement et même évitée tout à fait, lorsque pour obtenir les combinaisons d'azote et d'oxygène desquels se forme l'acide nitrique, on traite le mélange d'azote et d'oxygène (air) par des décharges électriques pour la production desquelles on a employé moins de 200 watts, à l'encontre des tentatives mentionnées plus haut. Généralement, on produit ces décharges dans un circuit secondaire obtenu par la transformation convenable dans un circuit primaire dont la puissance est inférieure à 200 watts. Ce courant secondaire possède alors une haute tension et une intensité relativement faible, et ces décharges produisent en substance les combinaisons d'azote et d'oxygène qui forme l'acide nitrique.

Naturellement, il est possible de produire encore

(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.

des décharges à l'aide d'une source de courant qui, avec une puissance totale inférieure à 200 watts, donne dans le circuit un courant de tension convenablement élevée.

La teneur en acide nitreux baisse avec la puissance électrique employée. Lorsque par exemple, on travaille avec une dépense de puissance de 200 watts et plus, il se produit, lors de la combinaison du produit obtenu avec des alcalis caustiques, un mélange de parties égales d'azotate et d'azotite, de sorte que la proportion d'azotite est de 50 p. 100. Lorsqu'on emploie une puissance de 180 watts, la teneur en azotite tombe à 45-46 p. 100 ; pour 120 watts, elle n'est plus que 18 à 20 p. 100. De cette façon, la réduction de la puissance électrique est exactement accompagnée d'un abaissement graduel de la teneur en azotite ; lorsque la puissance employée est très faible, la production d'azotite disparaît complètement et il ne se forme plus que du nitrate pur, c'est-à-dire de l'acide nitrique pur, lorsque l'absorption a lieu dans de l'eau pure.

Un autre avantage de la faible dépense d'énergie électrique consiste en ce que, dans ce procédé, les électrodes ne fondent pas.

348.192. — **Produit imperméable, incombustible, isolant et inattaquable par les acides.**

Par M. ULDAKIQUE MARGA

L'invention qui fait l'objet de la présente demande de brevet est un composé de corps connus qui, par mélanges et réactions chimiques dans des conditions convenables ont permis de former un produit nouveau dont les applications sont aussi nombreuses qu'utiles.

Ce produit est imperméable, incombustible, isolant et inattaquable par les acides. Il peut servir à la fabrication de panneaux de voitures, de cloisons de bâtiments, conservant la fraîcheur en été et la chaleur en hiver. Sous certaines formes de fabrication, il peut-être employé très avantageusement comme tapis pour planchers, couvertures de bâtiments, etc. Il peut servir également à la fabrication de barques, de barquettes, de pontons, etc., légers et inusables. Dans le domaine de l'électricité, il a des applications multiples comme matière isolante. Par sa résistance aux acides, il sert à la fabrication de boîtes d'accumulateurs, d'essoreuses pour les produits acides, de tuyaux de conduites pour acides, etc.

La fabrication de ce nouveau produit se fait pratiquement de la manière suivante :

On prend dix parties de poudre d'amianté préalablement chauffée au rouge vif, que l'on introduit dans un malaxeur convenable ; on y ajoute une partie en poids de protoxyde de plomb, de bioxyde de plomb ou de bioxyde de manganèse, ou d'autres oxydants en quantités convenables. On ajoute encore trois parties d'huile de lin et l'on mélange. L'huile de lin s'oxyde et forme au bout d'un certain temps avec l'amianté une pâte susceptible d'affecter toutes espèces de formes. On laisse refroidir. L'oxydation de l'huile de lin continuant, le produit devient plus dur, plus consistant. On le replace alors de nouveau dans le malaxeur et l'on ajoute une certaine quantité d'alcool et d'éther, ou bien un mélange des deux, dans des proportions telles que la pâte à obtenir à nouveau soit assez molle pour être travaillée dans des conditions convenables, eu égard aux objets à fabriquer.

Le produit ainsi obtenu peut être introduit par pression ou par laminage dans la toile métallique qui, ainsi préparée, trouve des applications multiples dans une foule de branches de l'industrie.

On active l'oxydation en ajoutant une certaine partie de cellulose vierge au mélange et en soumettant ensuite les objets fabriqués à une haute température. Apès ce moment ils sont peu ou point attaquables même par l'acide sulfurique du commerce. Pour éviter toute attaque, on trempe les objets fabriqués dans l'acide sulfurique étendu, de manière à obtenir la dissolution complète de la matière grasse. On pourrait obtenir un résultat analogue ou identique en chauffant l'huile de lin à une température de 250° environ et en y ajoutant la quantité d'oxydant nécessaire.

348.477. — **Procédé de teinture et d'imprégnation des bois.**

Par MM. MATSCHAK et WANECEK

Pour donner aux bois dans leurs diverses formes d'emploi un aspect plus agréable et les rendre capables de résister aux influences atmosphériques, il est d'usage de les recouvrir d'enduits, de les polir ou brunir, etc. Toutefois, par ces traitements, on n'obtient que de minces couches superficielles que l'usure fait disparaître aisément, en mettant à nu une couche de bois non colorée. C'est pourquoi l'on s'est efforcé depuis longtemps d'assurer la pénétration

de la matière colorante ou de l'agent de conservation dans les parties les plus profondes des bois, par refoulement ou aspiration d'une solution de cette matière. Mais, pour cela, il faut des installations mécaniques importantes, qui rendent le procédé très onéreux.

Cette invention permet d'obtenir la pénétration complète du bois pour la solution de matière colorante ou autre agent analogue sans emploi d'une surpression ou d'une dépression; ce résultat est obtenu par dissolution de la matière colorante dans un liquide ayant la propriété de pénétrer facilement dans les vaisseaux capillaires du bois.

Les essais ont montré que les cétones ou acétones sont des liquides du genre susindiqué; on peut d'ailleurs employer soit les cétones elles-mêmes, soit l'huile d'acétone du commerce, soit des mélanges d'acétones avec des alcools ou avec des produits de distillation des huiles minérales, soit des mélanges d'acétones avec des variétés de térébenthine ou avec des produits de distillation de la résine. Comme matières colorantes, on peut employer toutes celles qui sont solubles dans ces liquides.

Le procédé se réalise de la manière suivante; Le bois à teindre ou imprégner est traité à l'état ouvré ou non, mais toujours après séchage soigné, par la solution de la matière colorante dans le liquide à base d'acétone. Ceci est obtenu par trempage, immersion, arrosage, recouvrement ou mouillage, le contact du bois et de la solution étant suffisamment prolongé pour que cette dernière pénètre complètement le bois. On laisse ensuite le dissolvant s'évaporer librement, ou bien on accélère sa vaporisation par chauffage à l'étuve et l'on peut alors condenser les vapeurs du dissolvant dans des appareils appropriés pour en obtenir la récupération.

348.618. — Procédé de purification du monochlorhydrate solide de térébenthine.

Par MM. SCHMERBER et MORANE

En dissolution alcoolique, le monochlorhydrate solide de térébenthine est un dissolvant de la nitro-cellulose. Cette propriété, connue depuis longtemps, et qui permettrait d'employer le monochlorhydrate à la place du camphre dans la fabrication du celluloïd et des explosifs à base de nitro-cellulose, n'a cependant pas encore été utilisé industriellement parce que le chlorhydrate employé jusqu'à présent ne présentait pas les garanties de stabilité nécessaire à ces applications industrielles.

Chimiquement pur, le chlorhydrate est stable mais le produit industriel est toujours souillé de sous-produits très instables qui se forment en même temps que lui par l'action du gaz chlorhydrique sur le térébenthène et qu'il est très difficile d'éliminer.

Une neutralisation soigneusement faite, et des lavages répétés sont insuffisants pour débarrasser le chlorure de térébenthène de ces sous-produits et ceux-ci finissent toujours à la longue par se décomposer en émettant des vapeurs acides; de sorte qu'un chlorhydrate de térébenthine parfaitement neutre au tournesol après neutralisation et lavage, aura toujours un certain temps, une réaction franchement acide.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention permet d'obtenir un chlorhydrate pouvant se conserver sans devenir acide.

Le chlorhydrate de térébenthine s'obtient très facilement, comme on le sait, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans du térébenthène bien refroidi.

Le chlorhydrate ainsi obtenu, après avoir été séparé des produits liquides qui l'imprègnent, par essorage ou pression, est ensuite lavé dans des eaux légèrement alcalines, puis dans de l'eau pure afin de le rendre aussi neutre que possible avant qu'il ne subisse le traitement destiné à lui donner la stabilité cherchée.

Ce traitement consiste à soumettre le chlorhydrate à l'action oxydante d'un bain de permanganate de potasse contenant de 2 à 3 p. 100 de permanganate pour 100 de chlorhydrate, qui agit sur les produits instables sans agir sensiblement sur le chlorhydrate.

On peut, au lieu de permanganate de potasse, employer un autre sel oxydant, le bichromate de potasse par exemple dont l'action est semblable à celle du permanganate.

Cette action oxydante peut se faire à froid mais elle est plus rapide si le bain de permanganate est légèrement chauffé. Pendant cette opération, le chlorhydrate prend une coloration brune donnée par l'oxyde de manganèse qui se produit par la réduction du permanganate. Un traitement par un bain faible d'acide sulfureux fera disparaître cette coloration et rendra le chlorhydrate parfaitement blanc. Il ne reste plus qu'à laver soigneusement dans de l'eau pure jusqu'à élimination de toutes traces d'acide, puis à le sécher pour avoir un chlorhydrate de térébenthine d'un beau blanc et pouvant se conserver sans devenir acide.

348.708. — Nouveau procédé de préparation de la soude destinée à la fabrication du savon.

Par M. CALIXTE FERRIER

La soude destinée à la fabrication du savon est généralement obtenue par le procédé dit à l'ammoniaque. Ce procédé comporte les opérations suivantes :

N° 1. Production d'une saumure à peu près saturée à laquelle on ajoute de l'ammoniaque.

N° 2. Addition d'acide carbonique pour produire d'abord du bicarbonate d'ammoniaque, lequel réagissant sur le chlorure de sodium, donne lieu à la formation de chlorhydrate d'ammoniaque et de bicarbonate de soude peu soluble qui précipite.

N° 3. Séparation par filtrage du bicarbonate sodique, lavage pour en séparer le sel marin et les sels ammoniacaux.

N° 4. Extraction par la presse ou par l'essorage du liquide que retient encore le bicarbonate.

N° 5. Calcination du bicarbonate pour le transformer en carbonate et récupérer l'acide carbonique.

N° 6. Trituration et blutage du carbonate sec.

Opérations concomitantes :

Régénération de l'ammoniaque par la chaux et préparation de l'acide carbonique par la calcination des calcaires et du bicarbonate obtenu.

Cet acide carbonique étant très impur, les réactions s'opèrent avec difficulté.

Le savon est fabriqué au moyen des corps gras neutres que l'on combine à la soude contenue dans des lessives caustiques, ou bien au moyen des acides gras tirés des corps gras neutres et combinés, soit à la soude caustique, soit à la soude carbonatée. Dans ce dernier cas, l'acide carbonique est déplacé par les acides gras, il se dégage et le savon qui se forme, est ensuite épuré par différents procédés étrangers à la présente invention.

La présente invention consiste à utiliser le bicarbonate obtenu par les opérations n° 1, 2 et 3 susmentionnées, en mettant ce sel, délayé dans une solution de chlorure de sodium, en contact avec les acides gras.

L'opération se fait dans une chaudière fermée et chauffée. L'acide carbonique se dégage en totalité. On le refroidit pour condenser la vapeur d'eau qui l'accompagne et il est dirigé ensuite dans les appareils spéciaux dits « absorbeurs » qui sont employés pour effectuer l'opération n° 2 mentionnée plus haut.

On ajoute ensuite au savon formé une petite proportion de soude caustique qui sert à compléter la saturation des acides gras et à dégager le peu d'ammoniaque qui pourrait rester dans la lessive épuisée. On porte à l'ébullition.

Avantages du procédé. — On supprime les opérations n°s 4, 5 et 6 mentionnées plus haut.

On obtient de l'acide carbonique à l'état de pureté et en quantité suffisante pour n'avoir pas à en demander à d'autres sources.

On réalise ainsi une économie importante en supprimant quelques opérations coûteuses et en évitant les déchets en ammoniaque et en acide carbonique.

Le savon obtenu est identique à celui qu'on obtient par les procédés ordinaires. Il est d'ailleurs achevé par les méthodes connues et ce procédé ne nécessite que l'emploi de chaudières fermées, au lieu de chaudières ouvertes.

349.078. — Procédé de fabrication de nitrate de glycérine.

Par M. ANTON MIKOLAJCZACK.

On sait que l'on peut employer la dinitroglycérine pour fabriquer de la poudre à canon et des explosifs, qui à toute température en hiver, conservent leur plasticité et leur forme, et qui, d'une part, ne le cèdent en rien aux explosifs à base de nitroglycérine, employés actuellement comme puissance et comme effet, mais que, d'autre part, on peut aussi former, suivant le choix de leurs éléments constitutifs, de telle sorte qu'ils offrent toute sécurité contre les coups de grisou et les inflammations de poussière de charbon.

Avec une augmentation dans la teneur en dinitroglycérine, la congélabilité propre à la trinitroglycérine diminue, et l'on a tout avantage, dans la fabrication du nitrate de glycérine, que le produit ait une grande teneur en dinitroglycérine ; ainsi, par exemple, un nitrate contenant environ 20 parties de trinitroglycérine et 30 parties de dinitroglycérine ne pourrait plus être solidifié par le froid en hiver. Avec le mode opératoire adopté aujourd'hui pour la fabrication de la nitroglycérine, il est important, en général, de constituer les facteurs actifs de telle sorte que l'on obtienne de la trinitroglycérine aussi pure que possible. C'est pourquoi on entend dans la technique par nitroglycérine la trinitroglycérine. Les quantités de dinitroglycérine formées non à

dessein dans la nitroglycérine étaient donc éliminées du produit final par épuration (lavage).

On emploie comme matières premières de la glycérine et des mélanges dits nitrifiants, qui peuvent consister par exemple en acide nitrique et acide sulfurique, avec ou sans addition d'autres substances absorbant l'eau ou bien en salpêtre et en acide sulfurique.

Le nouveau procédé a pour objet d'obtenir un produit riche en dinitroglycérine, et consiste à éliminer le plus complètement possible l'huile de la charge pour éviter des pertes de dinitroglycérine, de telle sorte qu'après nitrification de la charge, on ajoute des substances qui neutralisent totalement ou partiellement l'acide en excès. Au nombre de ces substances, on emploie surtout des lessives alcalines, des carbonates alcalins et des terres alcalines.

Pour favoriser la formation de la dinitroglycérine dans la charge, on modifiera la proportion de mélange de la glycérine par rapport à l'acide nitrique et à l'acide sulfurique, — qui jusqu'ici était généralement d'environ 1 : 3 : 5, — en employant moins d'acide sulfurique, et, le cas échéant, plus de glycérine. En outre, on active la production de la dinitroglycérine formée dans la charge en employant moins d'eau lors de l'épuration, mais en laissant la charge se clarifier plus longtemps après chaque lavage.

Le procédé sera expliqué ci-après avec un exemple à l'appui.

Dans 100 parties par poids de glycérine concentrée d'un poids spécifique de 1,261 à 1,262, on introduit lentement, tout en remuant et laissant refroidir, un mélange de 180 parties par poids d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,795 et 250 parties par poids d'acide nitrique d'un poids spécifique de 1,5. Comme on ne peut que difficilement remuer la glycérine froide, ayant la consistance du sirop, il convient de faire dissoudre d'abord les 100 parties de glycérine, tout en remuant et refroidissant, dans environ 90 parties d'acide nitrique concentré d'un poids spécifique de 1,5; pour empêcher l'oxydation, il convient, en outre, de maintenir la température du mélange entre $+10^{\circ}$ et $+15^{\circ}$ C. environ. Dans cette solution on introduit alors lentement un mélange de 160 parties par poids d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,785 = 64° B., en remuant constamment la masse, et l'on opère aussi, lors du refroidissement de façon à maintenir la température le plus possible au-dessous de $+25^{\circ}$ C. On peut aussi faire dissoudre d'abord les 100 parties par poids de glycérine dans les 250 parties par poids d'acide nitrique,

nitrifier ensuite le mélange, si on le désire, et ajouter après l'acide sulfurique.

On dilue alors la charge avec de l'eau froide, et l'on ajoute, en vue d'éliminer l'huile dissoute dans le liquide acide, l'alcali, soit par exemple du carbonate de chaux ou une solution de soude d'environ 30° B., jusqu'à ce que l'on obtienne une réaction alcaline. L'élimination de l'huile du liquide aqueux s'effectue de la manière ordinaire dans les entonnoirs séparateurs ou dans d'autres appareils appropriés, après quoi l'on épure l'huile, ainsi qu'il est dit plus haut.

S'il s'agit, comme on le voit, de former un produit encore riche en trinitroglycérine, la teneur en dinitroglycérine dans le produit final, d'autre part, augmentera à mesure que l'on emploiera moins d'acide sulfurique en proportion de l'acide nitrique.

En choisissant bien le mélange nitrifiant par rapport à la quantité de glycérine à employer, on peut donc régler la proportion par poids entre la dinitroglycérine et la trinitroglycérine dans le produit final, sur lequel la concentration des réactifs et la durée et la température de la nitrification ont une influence déterminante.

349.213. — Saponification des corps gras par les graines de ricin ou autres ou par le cytoplasma agissant dès l'origine par l'addition d'un milieu neutre.

PAR M. MAURICE NICLOUX

Le brevet français n° 335.902 du 14 octobre 1903 a pour objet l'extraction du cytoplasma des graines de ricin ou autres et l'application particulière de celui tiré de la graine de ricin en vue de la saponification des corps gras. Le demandeur a démontré que ce cytoplasma, seule partie dans la graine douée du pouvoir saponifiant, saponifie l'huile à la condition d'ajouter dès l'origine de l'eau acidifiée. Il rappelle en outre que la Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft a breveté comme agent saponifiant l'emploi de la graine de ricin agissant sur les corps gras après addition d'un milieu acide.

Il semblait donc bien établi que la saponification des corps gras, soit que l'on parte de la graine entière, soit que l'on parte du cytoplasma, nécessitait dès l'origine l'addition d'un milieu acide.

Or l'expérience a démontré que ce milieu n'est pas nécessaire et cette invention a pour objet la

saponification des corps gras par l'emploi de la graine ou du cytoplasma agissant dès l'origine par l'addition d'un milieu neutre.

Le moyen d'y parvenir est le suivant : il suffit d'ajouter au mélange de la graine ou du cytoplasma au corps gras, en lieu et place de l'eau acidifiée une dissolution saturée rigoureusement neutre de sulfate de chaux tenant en dissolution une petite quantité de sulfate de magnésie rigoureusement neutre, dont la proportion varie avec le corps gras, mais ne dépasse pas 5 pour mille du corps gras mis en expérience. (Il est utile d'ajouter qu'une expérience témoin faite dans les mêmes conditions avec de l'eau distillée donne des résultats absolument négatifs.)

Dans ces conditions, non seulement la saponification s'effectue régulièrement, mais encore ces sels se montrent être des activateurs remarquables, et ils amènent la saponification à un pourcentage qui, pour une même quantité de graine ou de cytoplasma, est supérieure à celui que l'on aurait obtenu par l'emploi de l'eau acidifiée.

Il est probable que d'autres sels que ceux indiqués jouissent des mêmes propriétés à l'égard de la graine de ricin et du cytoplasma en présence des corps gras.

349.292. — Celluloïd ininflammable

Par M. PIERRE GERMAIN

Malgré qu'il en soit fait une consommation considérable, la grande inflammabilité du celluloïd en réduit notablement l'emploi.

Le procédé faisant l'objet du présent brevet ne modifie en rien les propriétés du celluloïd qui conserve sa souplesse, sa résistance, sa transparence, etc., etc.

Ce procédé consiste en l'introduction dans la masse de cette matière, au moment où elle est le plus fluide, d'une quantité convenable d'un sel, tel que le phosphate, le bicarbonate d'ammoniaque, le bicarbonate de magnésium et autres analogues, ayant la propriété, sous l'action de la flamme, de céder une grande quantité de gaz impropres à la combustion même spontanée, de celluloïd.

Il est important de n'introduire le sel voulu qu'après que toutes les opérations où il est fait usage de chaleur sont terminées.

La méthode de traitement du celluloïd convenant le mieux pour l'obtention de l'ininflammabilité est celle qui consiste à lui faire subir toutes les manipu-

lations à froid, en le ramollissant par l'action d'un solvant tel que l'huile d'acétone, qu'on peut facilement récupérer, à froid, soit par l'action du vide, soit par l'absorption par l'eau ou une dissolution du sel procurant l'ininflammabilité. On exerce la compression voulue sur la pâte ferme de celluloïd en vue de donner de la dureté et de l'homogénéité à celui-ci.

On peut rendre ininflammables toutes les plaques d'épaisseurs diverses qui permettent de fabriquer les objets en celluloïd.

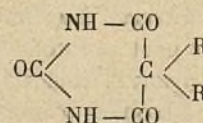
Les feuilles minces et poreuses peuvent être rendues ininflammables par une immersion prolongée dans une dissolution d'un des sels ci-dessus indiqués et par un trempage dans l'huile d'acétone, ce qui obture les pores et empêche le sel incorporé de se dissoudre dans l'eau où l'on pourrait ultérieurement plonger le celluloïd. On peut rendre poreuses les feuilles minces qui ne le serait pas en dissolvant partiellement le camphre.

On pourra redonner au celluloïd la transparence qui aurait pu être altérée pendant ces nombreuses manipulations en le plongeant dans une solution sulfurique, nitrique ou autre analogue.

349.320. — Procédé pour la préparation des acides dialcoylbarbituriques.

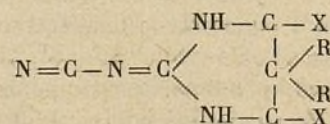
Par FRIEDR. BAYER et C^e.

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.

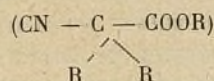
Ce procédé consiste à traiter par des agents de saponification les 2 cyanimino 4.6 dioxy-5-dialcoylpyrimidines, les 2-cyanimino-4-imino-5-dialcoyl-6-oxy-pyrimidines ou les 2-cyanimino-4.6-diimino-5-dialcoylpyrimidines ayant pour formule générale :



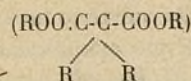
(R signifiant des alcoyles, X signifiant des atomes d'oxygène ou des groupes imino).

Par ce procédé, les groupes imino et le groupe cyanimino sont échangés contre de l'oxygène avec formation des 2-4.6-trioxy-5-dialcoylpyrimidines (acides dialcoylbarbituriques).

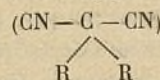
Les produits intermédiaires ci-dessus mentionnés peuvent être préparés par la condensation de la dicyandiamide avec les esters de l'acide acétique cyané dialcoyle



les esters de l'acide malonique dialcoyle



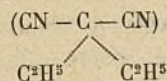
ou avec les dérivés dialcoyles du malonitril



sous l'action d'agents de condensation alcalins.

Exemple.

On dissout 39 parties de potassium dans 1000 parties d'alcool absolu, on ajoute à la solution résultante 42 parties de dicyandiamide pulvérisée et 61 parties de diéthylmalonitril



et l'on chauffe à 120° le mélange de réaction pendant 4-5 heures en vase clos. On chasse l'alcool par distillation, on dissout le résidu sirupeux dans de l'eau et l'on y précipite la 2-cyanimino-4.6-diimino-5-diéthyl-pyrimidine par neutralisation avec de l'acide chlorhydrique. Le composé résultant fond à 205° après une recristallisation dans de l'eau. Pour la transformation dans l'acide diéthylbarbiturique on chauffe à 140° pendant 3 heures un mélange de 40 parties de la 2 cyanimino-4.6-diimino-5-diéthyl-pyrimidine et de 30 parties d'acide sulfurique à 40 p. 100. La 2.4.6-trioxy-5-diéthylpyrimidine se précipite en cristaux. On filtre et l'on purifie le composé ainsi obtenu par une recristallisation dans de l'eau.

En traitant d'une manière analogue la 2 cyanimino-4-imino-5 diéthyl-6-oxypyrimidine ou la 2 cyanimino-4.6-dioxy-5-diéthylpyrimidine on aboutit de même à l'acide diéthylbarbiturique. En partant des pyrimidines ci-dessus citées diméthyliques,

méthyléthliques, dipropyliques, etc., on obtient les autres acides dialcoylbarbituriques.

Au lieu de l'acide sulfurique on peut employer de l'acide chlorhydrique, de l'acide bromhydrique ou d'autres agents de saponification appropriés.

349.337. — Procédé pour l'extraction d'anthracène pur de l'anthracène brut.

Par MM. VOTOCEK et VESELY

L'anthracène brut qu'on peut directement obtenir de l'huile d'anthracène du goudron de houille, ne contient généralement pas plus de 30 à 35 p. 100 d'anthracène pur. Pour le transformer en un produit à fort pourcentage, autant que possible débarrassé de corps étrangers, différents procédés ont déjà été proposés avec plus ou moins de succès. Les anthracènes à fort pourcentage, obtenus par l'emploi de dissolvants, contiennent encore toujours des quantités considérables de carbazol et de ses homologues. Mais les procédés employés en vue de l'élimination du carbazol et de ses homologues, sont ou peu rationnels, ou trop coûteux.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention, est basé sur la remarque, qu'en agitant avec de l'acide sulfurique concentré, une dissolution d'anthracène brut dans un dissolvant qui ne se mélange pas avec l'acide sulfurique concentré, on peut éliminer tous les corps basiques, y compris le carbazol, qui est très faiblement basique et ses homologues, tandis qu'il est connu que l'acide sulfurique dilué ne peut absorber que des corps d'un caractère basique nettement prononcé, comme par exemple l'acridine. L'anthracène par contre est retenu dans le dissolvant, employé sans être modifié par cette opération. Après avoir enlevé la couche d'acide sulfurique, on peut extraire l'anthracène du dissolvant à l'état incolore et cristallin et à un grand degré de pureté.

Comme dissolvants pour l'anthracène brut à purifier, conviennent notamment tous les hydrocarbures bruts et purifiés provenant de l'huile de naphte et du goudron de houille, le sulfure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, etc.

L'absorption des impuretés ci-dessus mentionnées de l'anthracène brut par l'acide sulfurique concentré, s'opère déjà à la température ordinaire, mais on peut aussi opérer à des températures plus élevées, puisque l'opération de l'épuration ne demande que quelques minutes et qu'il n'y a donc aucun danger

que l'anthracène ou le dissolvant employé, s'il appartient à la série aromatique, puissent se sulfo-niser ou être modifiés d'une autre manière. Les liqueurs-mères qui restent après la cristallisation de l'anthracène à grand degré de pureté, peuvent être utilisées avec avantage à la production de phénanthrène, puisqu'elles sont exemptes de carbazol et de ses homologues.

Exemple :

100 parties d'anthracène brut d'une pureté de 35 p. 100 sont dissoutes dans 300 parties de naphte, dissolvant bouillant, puis on ajoute 100 parties d'acide sulfurique concentré et, en chauffant en même temps, on agite fortement pendant trois minutes pour laisser reposer ensuite un peu de temps. La couche d'acide sulfurique qui s'est déposée est soutirée; la dissolution encore chaude est agitée avec une petite quantité de carbonate de chaux, pour éliminer les traces d'acide sulfurique qu'elle contient encore, ensuite on la filtre à chaud et on laisse cristalliser. On peut aussi éliminer les traces d'acide sulfurique, lorsque le produit est déjà cristallisé et pressé, en le faisant bouillir dans une dissolution de soude, etc.

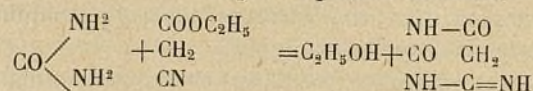
En appliquant ce procédé, on peut donc arriver de la manière la plus simple et la moins coûteuse à obtenir de l'anthracène brut de 30 à 35 p. 100 de pureté, un anthracène à peu près incolore, absolument exempt de carbazol et ayant un degré de pureté de 85 à 90 p. 100. Par une nouvelle cristallisation dans du benzol brut, etc., le degré de pureté peut être porté jusqu'au-dessus de 95 p. 100.

349.353. — Procédé de production des urées cycliques (ou pyrimidines).

Par E. MERCK

Pour la production de la 4-amino-2.6-dioxypyrimidine, on n'a connu jusqu'à présent d'autre procédé que celui décrit par Mulder, le premier (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 12.466), d'après lequel la cyanacétylurée se change en ce corps sous l'influence d'alcalis concentrés. Comme il a été mentionné déjà dans la demande de brevet allemande C. 12.225, IV/12 p., la condensation des éthers dialcoylcyanacétiques avec l'urée en CC-dialcoyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidines sous l'influence de l'amide d'alcali s'opère très facilement. Il a été trouvé maintenant que cette réaction

se poursuit tout aussi facilement avec les éthers cyanacétiques non-dialcoylisés, et que l'on en obtient la 4-amino-2.6-dioxypyrimidine en bon rendement. La réaction est donnée par l'équation suivante :



Entre d'autres, ce dernier procédé présente sur celui du brevet allemand n° 117.922 l'avantage d'être plus court et plus simple : il n'est, en effet, plus nécessaire de passer par l'urée cyanacétique, et l'on peut, en partant de l'éther cyanacétique et de l'urée, arriver facilement au précieux dérivé de la pyrimidine.

Exemple 1. — On mélange intimement 20 parties d'urée sèche avec une même quantité d'amide de sodium et l'on y ajoute 20 parties de xylol. En réfrigérant bien à l'extérieur, on y verse ensuite 20 parties d'éther cyanacétique. La plus forte réaction passée, le produit de la réaction est chauffé pendant plusieurs heures à 100-120°. La masse fondue, sèche et boursoufflée, obtenue alors, est dissoute dans de l'eau en évitant soigneusement de chauffer trop fort. Le xylol éloigné, on précipite la 4-amino-2.6-dioxypyrimidine dans la solution de son sel sodique par l'addition d'acide acétique ou d'une autre manière appropriée.

Exemple 2. — A un mélange intime de parties égales de méthylurée et d'amide de sodium, on ajoute d'abord une même quantité en poids de xylol ou d'un autre moyen de dilution indifférent puis la quantité équivalente d'éther méthylcyanacétique en réfrigérant soigneusement. Après avoir mené à bout la réaction comme il a été dit dans l'exemple 1, on isole comme d'habitude la diméthyl-4-amino-2.6-dioxypyrimidine. Ainsi qu'on l'a fait remarquer, le xylol peut être remplacé par d'autres moyens de dilution indifférents, et il est possible dès lors de limiter la température de la réaction à un maximum bien déterminé. En prenant ses précautions, on peut même se passer de tout moyen de dilution.

349.376. — Procédé perfectionné pour l'impression de l'indanthrène et du flavanthrène.

Par MEISTER LUCIUS et BRUNING

Les colorants bleus et jaunes préparés d'après des méthodes connues de la bête-amidoanthraqui-

none et de l'alcali caustique ou du chlorure d'aluminium ou d'agents semblables (indanthrène et flavanthrène) sont des soi-disants colorants pour teinture en cuve que l'on fixe sur la fibre par des agents réducteurs en présence d'alcalis.

La fibre végétale est imprimée avec lesdits colorants et de l'alcali en présence ou absence d'agents réducteurs et vaporisée ensuite, ou imprimée avec un mélange de ces colorants et d'un agent réducteur sans alcali ; mais alors il faut que la fibre passe par un bain alcalin. Comme agents réducteurs on peut employer, outre l'hydrosulfite et la glucose, les composés d'acide stanneux ou ferreux ou leur mélange.

Ces méthodes ont, cependant, plusieurs inconvénients.

Les agents réducteurs susmentionnés ne sont pas stables surtout en présence d'alcali ; ils produisent une réaction prématurée et deviennent trop facilement inefficaces aux contacts de l'air. Les méthodes qui nécessitent un passage subséquent en bain alcalin pour produire la réduction, donnent en général un blanc impur par la fusion des colorants ; donc la plupart des colorants sont exclus par suite de l'effet nuisible du bain alcalin.

Les demandeurs ont trouvé que pour fixer l'indanthrène et le flavanthrène on peut appliquer aussi le procédé de la demande de Brevet du 30 mai 1903 au nom de la Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, avec les combinaisons d'hydrosulfites stables de la demande de Brevet du 20 mars 1903 au nom de la même Compagnie.

Comme pour l'impression de l'indigo d'après ledit procédé du 30 mai 1903, on obtient des colorants fort stables si l'on mélange lesdits colorants avec les combinaisons stables de l'hydrosulfite en présence d'alcalis concentrés ; la régénération de l'hydrosulfite n'a lieu que dans le vaporisage et les colorants se fixent sans difficultés.

On procède par exemple, comme suit :

Exemple I..

120 gr. de combinaison d'aldéhyde formique de l'hydrosulfite de sodium, titre 48 (1 gr. = 48 ccm. de solution d'indigo 15/1000) sont dissous dans

80 gr. d'eau et cette solution froide est versée en remuant dans

650 gr. d'épaississant alcalin en ajoutant ensuite 150 gr. de pâte d'indanthrène.

1.000 gr.

Épaississant alcalin. — 100 gr. de British gum,

900 gr. de soude caustique de 40° Baumé. On sèche bien la marchandise imprimée et la fait passer pendant 3 à 5 minutes par de la vapeur libre d'air de 100° C. ; — on lave, savonne au besoin, lave et sèche.

Exemple II.

Comme l'exemple I ; seulement la pâte d'indanthrène est remplacée par celle de flavanthrène.

Exemple III.

Comme l'exemple I ; seulement la combinaison d'aldéhyde formique de l'hydrosulfite de sodium est remplacée par 180 gr. de combinaison d'aldéhyde acétique, titre 32 (1 gr. = 32 ccm. de solution d'indigo 15/1000).

Exemple IV.

Comme l'exemple III, seulement la pâte d'indanthrène est remplacée par celle de flavanthrène.

349.379. — **Production d'indigo blanc.**

Par BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK

On a tenté vainement jusqu'ici de transformer en indigo blanc l'indoxyle ou l'acide indoxylrique, produits secondaires des principales fabrications d'indigo synthétique. Dépassant la limite voulue, l'oxydation de ces produits a toujours abouti à l'indigo. Suivant la présente invention, c'est en se servant d'indigo comme oxydant que l'on réussit à les transformer en indigo blanc.

Pour cela on peut partir de la cuite indoxylrique toute brute, que l'on ajoute, petit à petit, en proportions déterminées, à de l'indigo suspendu dans de l'eau presque bouillante. Il n'est même pas indispensable de recourir à de l'indigo que l'on aurait isolé au préalable, il suffit d'oxyder imparfaitement, en indigo, l'indoxyle ou l'acide indoxylrique, en faisant barboter un volume limité d'air dans la solution chaude de la cuite.

Les sels de fer, sulfites alcalins et d'autres encore, même en quantités minimales, tendent à activer l'oxydation. Finalement la solution renfermant l'indigo blanc est séparée par filtration de l'indigo, s'il y en a, puis traitée d'une façon ou d'une autre.

Exemple 1. — On met 35 kilogrammes d'indigo finement divisé en suspension dans 2.000 litres d'eau, on chauffe 90 degrés, on agite et incorpore petit à petit 300 kilogrammes d'une cuite d'indoxyle à

10 p. 100. Après peu de temps la solution se colore vivement en orangé, en même temps que l'indigo se dissout en indigo blanc. Après avoir été débarrassée de l'excès d'alcali, la cuve est prête à servir.

Exemple 2. — On suspend 35 kilogrammes d'indigo finement divisé dans 2.000 litres d'eau bouillante, on ajoute une solution de 2 kilogr. 1/2 de sulfate ferreux en cristaux, puis 300 kilogrammes d'une cuite d'acide indoxylique de 12 ou 15 p. 100, renfermant 70 p. 100 d'alcali environ. L'indigo se dissout presque instantanément.

Exemple 3. — 200 kilogrammes d'une cuite indoxylique à 10 p. 100 renfermant 60 p. 100, d'alcali environ, sont versés dans 1.000 litres d'eau chaude, puis on y fait barboter rapidement de l'air jusqu'à ce que l'indigo commence à se séparer en abondance. On filtre, puis précipite, si l'on veut, l'indigo blanc par un courant d'acide carbonique.

349.380. — Extraction de la glycérine dans la fabrication de l'huile d'alizarine.

Par SYNDICAT DES PRODUCTEURS DE GLYCÉRINE

L'huile d'alizarine, appelée quelquefois huile tour-nante ou huile pour rouge turc, et qui en réalité est un acide sulfuricinoléique, s'obtient par une décomposition acide de l'huile de ricin avec de l'acide sulfurique à 66 degrés.

Dans cette réaction il y a élévation de température avec mise en liberté de glycérine, et si on n'opère pas de la façon décrite ci-dessous, elle se trouve détruite et transformée en acide carbonique dans une proportion telle qu'il devient impossible de la récupérer industriellement.

C'est cette récupération qui fait l'objet de la présente invention.

Voici la façon dont on entend opérer :

L'huile de ricin est versée dans un réservoir plombé à double enveloppe et traversé par un serpent in également en plomb dans lequel on entretient une circulation d'eau froide. L'acide sulfurique est ajouté par un robinet réglé de façon à éviter toute élévation de température au-dessus de 35 degrés.

Quand la combinaison chimique est terminée, l'huile d'alizarine est envoyée dans un autre bac plombé d'une contenance une fois et demie plus grande dans lequel on opère un lavage à l'eau avec forte agitation ; on laisse décanter, l'huile d'alizarine soutirée est terminée d'après les procédés habituels.

L'eau de lavage qui a entraîné avec elle la glycérine neutralisée, épurée et concentrée.

349.381. — Production d'un colorant rouge monoazoïque se prêtant à la fabrication de laques

Par BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK

Le colorant qui résulte de la combinaison de l'acide β -naphtholbissulfonique R avec le diazo de l'o-chlor-p-toluidine, se prête admirablement à la fabrication de laques rouges. Ces dernières ont, en effet, beaucoup d'éclat et se distinguent fort avantageusement des produits commerciaux tirés de colorants semblables, par un pouvoir résistant à la lumière extraordinaire.

Exemple. — On diazote, comme de coutume, 141 kilogr. 5 d'o-chlor p-toluidine et on fait couler dans une solution de 350 kilogrammes environ de β -naphthol-3.6-bisulfonate de sodium additionnée en conséquence de carbonate de sodium, tout en ayant soin d'agiter sans cesse, puis l'on chauffe à 60 degrés. Le colorant se dépose en majeure partie ; on sale pour précipiter le restant, passe au filtre, presse et sèche.

349.398. — Procédé de préparation du camphre en partant des « esters » de l'isobornyl.

Par M. E. SCHERING

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication du camphre dans lequel celui-ci peut être obtenu par l'oxydation des esters de l'isobornyl. La possibilité de l'emploi de ces esters au lieu de l'isobornyl pour la préparation directe du camphre a l'avantage essentiel qu'on n'a pas besoin de soumettre d'abord à la saponification les éthers de l'isobornyl qui prennent naissance lors de la préparation de l'isobornyl en partant du camphène, par exemple l'acétate d'isobornyl. Les oxydants qui conviennent à cette préparation sont par exemple : l'acide chromique, l'acide nitrique, le permanganate, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, les acides de Caro, et l'on peut procéder avec ces corps soit en dissolution, soit en suspension.

Exemple :

1^{re} 127 parties en poids d'acétate d'isobornyl sont dissoutes dans 2.000 parties en poids d'acide acéti-

que glacial ou dans un autre acide convenable inattaquable par les oxydants, et oxydées avec 78 parties en poids d'acide chromique. Lorsque la réaction est terminée, on distille l'excès de solvant et le résidu est lavé à l'eau et purifié à la manière habituelle.

2° 127 parties en poids d'acétate d'iso-bornyl sont agitées énergiquement avec 78 parties d'acide chromique dans 2.000 parties en poids d'eau et cela à environ 90 degrés, jusqu'à ce que l'on ne puisse plus constater la présence d'acide chromique libre. Après refroidissement, le camphre brut cristallise. Il est alors purifié à la manière habituelle.

Au lieu d'acide chromique, on peut également faire usage de quantités équivalentes de chromates et d'acides.

Lorsque l'on emploie d'autres oxydants, la réaction se produit d'une manière analogue. Au lieu des esters de l'acide acétique on peut également employer d'autres esters de l'iso-bornyl, par exemple des esters de l'acide formique ou de l'acide benzoïque; cependant l'acétate d'iso-bornyl se recommande tout d'abord parce que l'on peut se le procurer plus facilement.

Pour la préparation du camphre en employant du benzoate d'iso-bornyl, on peut par exemple procéder comme suit :

3° 170 parties en poids de benzoate d'iso-bornyl sont agitées énergiquement avec 78 parties en poids d'acide chromique dans 2.000 parties en poids d'eau, et cela à une température de 90 degrés, jusqu'à ce que l'on ne puisse plus déceler la présence d'acide chromique libre. Le camphre brut qui se sépare après refroidissement est alors débarrassé de l'acide benzoïque qui reste mélangé avec lui en le faisant bouillir avec des alcalis et est ensuite purifié à la manière habituelle.

349.416. — Procédé de fabrication d'acide carbonique liquide

Par M^{me} A. SYSSOYEF et M. C. CHEYNET.

L'objet de l'invention est un nouveau procédé de fabrication d'acide carbonique liquide, caractérisé en ce que :

1° La liquéfaction s'opère sans le concours de pompe ou compresseur;

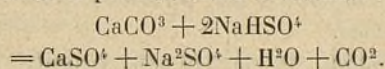
2° Il utilise comme point de départ un produit premier, jusqu'à présent non employé, en remplaçant l'acide sulfurique ordinairement en usage par le bisulfate de soude, résidu industriel sans valeur;

3° Il donne un sous-produit commercial facile à écouler : sulfats neutre de soude cristallisé, couvrant par son prix de vente les frais de fabrication.

Voici la description de ce procédé :

Dans un réservoir approprié supportant la pression de 40 kilogr. communiquant par son dégagement, d'un côté avec une série de bouteilles d'acide carbonique, et de l'autre côté avec un réservoir contenant le carbonate de soude convenablement humecté, et se trouvant lui-même dans un foyer; on introduit par deux pompes, d'une part un bouilli de carbonate de chaux provenant des résidus de carrières de pierre à chaux, d'autre part, une dissolution aqueuse de bisulfate de soude.

La réaction se produit selon la formule :



L'acide carbonique dégagé se trouve enfermé dans l'appareil communiquant par robinet avec les bouteilles à remplir (celle-ci fortement refroidies), il élève par son propre volume la pression dans le système accouplé.

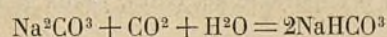
La chaleur de réaction produit une élévation de température dans l'appareil dégaugeur et le gaz, par le principe de parois froides, se dirige dans les bouteilles refroidies.

Le dégagement terminé par la pression de l'appareil dégaugeur, on évacue de cet appareil les produits de réaction résiduels, se composant de sulfate de soude en dissolution et de sulfate de chaux en précipité, dans une chaudière close éprouvée à la pression de 15 à 20 kilogr.

On remplit à nouveau avec les produits premiers frais, autant de fois qu'il sera nécessaire pour arriver à la pression de 15 à 20 kilogr. environ dans l'appareil dégaugeur et les bouteilles à remplir.

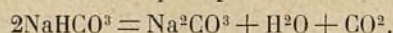
A ce moment on ferme la communication entre l'appareil et les bouteilles et on dirige le gaz dégagé dans le réservoir contenant le carbonate de soude, en refroidissant le dit réservoir on y fait comprimer le gaz jusqu'à 20 kilogr.; à ce moment on supprime la communication entre le réservoir et le dégaugeur, et on l'établit entre le réservoir à carbonate de soude et les bouteilles. Puis on chauffe le réservoir contenant le carbonate de soude par la vapeur surchauffée et on refroidit les bouteilles jusqu'à - 10°

Pendant la saturation de l'acide carbonique avec le carbonate de soude humide, il se forme le bicarbonate de soude par la réaction :



Dès qu'on chauffe le récipient qui contient le bicarbonate, la réaction inverse a lieu : le bicarbonate se décompose en donnant naissance à l'acide carbonique gazeux qui se rend dans les bouteilles, et le réservoir ne contient plus que le carbonate de soude primitivement contenu.

La réaction est indiquée par la formule suivante :



L'eau qui se forme au moment de la réaction est condensée dans un réfrigérant intercalé entre le dégazeur à carbonate de soude et les bouteilles ; sitôt que la pression produite par le dégagement atteint 30 kilogr. les bouteilles contiennent l'acide carbonique liquide. Les bouteilles pleines sont dévis-sées et remplacées par les vides, puis l'opération recommence.

Les résidus de dégagement primitif de l'acide carbonique se composent de sulfate de chaux insoluble et de sulfate de chaux soluble, sont séparés par filtration à chaud et la liqueur claire s'écoule dans le récipient à cristalliser.

Ce procédé procure les avantages suivants :

1° N'exigeant l'emploi d'aucun compresseur à gaz, il supprime presque totalement la force motrice et une grande partie de la main-d'œuvre, rendant ainsi l'installation relativement peu coûteuse ;

2° Le sous-produit sulfate de soude, d'écoulement facile, payant presque entièrement les frais de fabrication, réduit presque à zéro le prix de revient de l'acide carbonique liquide ;

3° Le procédé n'exigeant pas de force considérable pourra être mis en œuvre dans les villes, ce qui évitera les frais de transport énormes à cause du grand poids des bouteilles.

348.111. Sheemann. — Oléo-résine tirée de l'écorce des fruits appartenant au genre « Citrus » et son procédé de fabrication.

348.130. Vanoucek. — Filtre à sable avec nettoyage à courant renversé.

348.251. Lloyd. — Appareil à distiller et à fabriquer des extraits.

348.267. Ray. — Perfectionnements au procédé et aux appareils de distillation à feu, à fonctionnement continu.

348.102. Southwoorth. — Machine à mouler les cuirs et peaux.

348.110. Connolly. — Appareil pour mesurer et indiquer la superficie des cuirs, peaux et autres surfaces.

348.215. Pal. — Appareil pour mesurer les cuirs.

348.330. Bonnet. — Préparation de métaux colloïdaux organo-métalliques.

348.292. Anilin et Soda-Fabrick. — Procédé pour conserver les pâtes d'indigo fermentescibles.

348.360. Anilin et Soda-Fabrick. — Procédé de réduction de l'indigo et de ses congénères.

348.430. King. — Bouchon avec tampon à imbibition pour bouteilles et récipients similaires.

348.404. Evancelidi. — Explosif.

348.313. Lenicque. — Savon mélangé d'acide borique et son procédé de fabrication

348.375. Declercq. — Procédé de précipitation et de décantation continues pour l'épuration de l'eau.

348.456. Rössler. — Préparation du perborate de sodium.

348.588. Anilin et Soda-Fabrick. — Production d'un colorant monoazoïque se prêtant à la fabrication de laques.

348.484. Knövenagel. — Procédé de transformations de combinaisons de la série des citrals.

348.501. Saint-Hilaire. — Préparations des émulsions d'hydrocarbures et leurs applications au dégraissage.

348.523. Wells. — Appareil pour l'extraction des huiles liquides ou volatiles et pour le séchage des céréales ou autres matières analogues ou de leurs moutures.

348.632. Lavalade. — Procédé de fabrication de feuilles, plaques et blocs à filtrer.

348.572. West. — Procédé et appareil pour l'imprégnation de substances poreuses, cellulaires et fibreuses.

348.761. Loebell. — Procédé pour épurer la viscine brute provenant des différents genres de houx.

348.670. Price. — Procédé de fabrication des nitrates, ou sulfonitriques de chaux, de soude ou de potasse.

348.769. Vogel. — Procédé et disposition pour amener aux chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique l'eau nécessaire à la réaction.

348.721. Westfälisch Anhaltische. — Fabrication de charges d'amorce.

348.807. Muller-Jacobs. — Fabrication d'explosifs.

348.653. Nodon. — Traitement des gemmes et produit résiduel.

348.927. Fr. Bayer. — Procédé pour l'introduction de groupes hydroxyles dans l'anthraquinone et ses dérivés.

- 348.759. Coupa. — Machine pour retirer le noyau des olives et autres fruits analogues.
- 348.658. Hecht. — Récipient inexplosible pour esprit de vin, pétrole, benzine, etc.
- 348.686. Lillie. — Perfectionnements apportés aux appareils évaporateurs.
- 348.696. Regraffe. — Filtre continu à pâte de cellulose et à vases clos.
- 348.866. Simons. — Appareil pour le traitement des pyrites.
- 348.926. Fr. Bayer. — Production d'un produit nouveau de la série de l'anthracène.
- 348.951. Mettler. — Procédé de fabrication d'alcools aromatiques et de leurs dérivés.
- 348.957. Grignard. — Méthodes de synthèse d'alcools monoatomiques et polyatomiques.
- 348.983. Bernard. — Appareil à distiller les grignons épuisés.
- 348.900. Anilin Fabrikation. — Procédé de fabrication d'un colorant soufré jaune.
- 348.980. Anilin et Soda-Fabrik. — Production d'indoxyle et de ses dérivés.
- 348.907. Vallienne. — Poudre anti-sudorale électro-aimantée.
- 348.854. Hürlimann. — Soupape de sûreté automatique pour récipients destinés à verser des liquides dégageant des gaz explosifs.
- 348.992. Uhlend. — Tamis étagé à mouvement oscillant circulaire pour l'extraction de l'amidon et de la fécule contenus dans les matières broyées ou râpées.
- 349.043. Le Gentil. — Procédé d'épuration et de régénération de toutes matières grasses déjà utilisées industriellement.
- 349.062. Julhe. — Savon.
- 349.045. Hilbert. — Procédé et appareil pour extraire la colle et la gélatine des os.
- 349.235. — Société Farbwerke vorm Meister Lucius et Brüning. — Procédé de fabrication de combinaisons stables d'hydrosulfites.
- 349.178. — Estrayer (A.). — Cage de presse à huile supprimant l'emploi des scourtins.
- 349.162. — Marx (M.). — Procédé d'extraction du caoutchouc.
- 349.323. — Firme Seibt et Becker. — Procédé de préparation de plantes naturelles desséchées en vue de leur blanchiment et de leur coloration.
- 349.425. — Bouchaud Praceid (E.). — Utilisation de l'azote retiré des gaz d'échauffement des moteurs à explosion en présence des corps combustibles.
- 349.382. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Production d'un colorant insoluble dans l'eau dérivé de la 2-chlor-4 Toluidine et du B-naphtol.
- 349.521. — Sneideir (R.). — Moule pour la fabrication de cierges.
- 349.427. — Davidson (S.C.). — Perfectionnements dans les appareils pour filtrer, humidifier et refroidir l'air.
- 349.450. — Candy (F.). — Filtre.
- 349.531. — Société Badische Anilin Soda Fabrick. — Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression.
- 349.566. — Société dite: Actien Gesellschaft für Anilin Fabrication. — Procédé de fabrication de nitro dérivés des arylsulfamides aromatiques.
- 349.606. — Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Co. — Procédé pour la préparation d'un colorant bleu de la série de l'anthracène.
- 349.635. — Girard (C.). — Perfectionnements apportés aux explosifs.
- 349.563. — Anderson (R.S.H.). — Alimentateur-chauffeur-purificateur d'eau.
- 349.618. — S. Geoffroy, Jacquet et Guillemin. — Procédé d'agglomération des ponces naturelles ou artificielles.
- 449.709. — Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue. — Perfectionnements dans la calcination de l'alumine hydratée.
- 349.839. — Grote et Perry. — Agglutinant destiné à être employé dans la fabrication des objets façonnés ou moulés susceptibles aussi d'autres usages.
- 350.683. — Mitchell (G.). — Procédé pour préparer des substances albuminoïdes végétales.
- 350.733. — Ludwig (C.). — Procédé pour la préparation d'un succédané de la laque en écaille (gomme laque) pour le vernissage des meubles.
- 350.681. — Blaisdell (H.W.). — Machine à laver pour bassins filtrants fermés.
- 350.632. — Société The Tar Macadam (Purnell Hooley's Patent). — Perfectionnements aux appareils employés pour la fabrication des scories, du macadam ou autres matériaux goudronnés.
- 351.289. — Société française des Poudres de Sûreté. — Procédé pour fabriquer sans danger des explosifs au moment de l'emploi.
- 350.992. — Société Alsacienne de Constructions Mécaniques. — Appareil de cuisson de colles pour machines à encoller ou autres.

- 351.287. — Hocquet (M.-A.). — Encollage pour l'agglomération des déchets.
- 357.451. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants bleus substantifs.
- 351.391. — Petit (J.-E.). et Swirsky (J.). — Filtre pour l'huile et autres liquides.
- 351.340. — Hunter (J.-R.). — Produit fabriqué à l'aide d'os et procédé pour l'obtenir.
- 349.814. — Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation. — Procédé de fabrication des acides dialcylbarbituriques.
- 349.839. — Grote et Perry. — Agglutinant destiné à être employé dans la fabrication des objets façonnés ou moulés et susceptibles aussi d'autres usages.
- 350.683. — Mitchell. — Procédé pour préparer des substances albuminoïdes végétales.
- 350.733. — Ludwig. — Procédé pour la séparation d'un succédané de la laque en écaille (gomme laque) pour le vernissage des meubles.
- 350.681. — Blaisdell. — Machine à laver pour bassins filtrants fermés.
- 350.632. — Schollkopf-Hartfort et Hamca Cy. — Composition pour le dépilage des peaux.
- 350.506. — The Tar Macadam. — Perfectionnements aux appareils employés pour la fabrication des scories, du macadam ou autres matériaux goudronnés.
- 350.559. — Calmels. — Videturie pneumatique.
- 350.758. — Procédé d'imprégnation du bois.
- 351.289. — Société française des poudres de sûreté. — Procédé pour fabriquer sans danger des explosifs au moment de l'emploi.
- 350.992. — Société alsacienne de constructions mécaniques. — Appareil de cuisson de colle pour machines à encoller ou autres.
- 351.287. — Hocquet. — Encollage pour l'agglomération des déchets.
- 351.451. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants bleus substantifs.
- 351.391. — Petit et Swirsky. — Filtre pour l'huile et autres liquides.
- 351.340. — Hunter. — Produits fabriqués à l'aide d'os et procédé pour l'obtenir.
- 352.254. — Elworthy et Lance. — Perfectionnement aux procédés de récupération de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique dans le traitement des minerais sulfureux, soit de sulfates, soit de composés sulfureux quelconques ainsi qu'aux méthodes de production de l'azote.
- 349.235. — Société Fabwerke vorm. Meister Lucius et Bruning. — Procédé de fabrications de combinaisons stables d'hydrosulfites.
- 349.178. — Estrayer. — Cage de presse à huile supprimant l'emploi des scourtins.
- 349.162. — Marx M. — Procédé d'extraction du caoutchouc.
- 349.425. — Bouchaud Praceid. — Utilisation de l'azote retiré des gaz d'échappement des moteurs à explosion, principalement en vue de sa compression pour le mettre sans danger ultérieur d'explosion en présence de corps combustibles.
- 349.382. — Société Badische Anilin et Soda fabrik. — Production d'un colorant insoluble dans l'eau dérivé de la 2-chlor-4 toluidine et du B-naphtol.
- 349.521. — Schneider. — Moule pour la fabrication des cierges.
- 349.427. — Davidson. — Perfectionnements dans les appareils pour filtrer, humidifier et refroidir l'air.
- 349.450. — Caudy. — Filtre à courant montant.
- 349.451. — Caudy. — Filtre.
- 349.531. — Société Badische Anilin et Soda fabrik. — Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression.
- 349.566. — Actien Gesellschaft für Anilin fabrikation. — Procédé de fabrication de nitro dérivés des orylsulfomides aromatiques.
- 349.606. — Farbenfabriken vom Friedr. Bayer Co. — Procédé pour la préparation des laques.
- 349.635. — Perfectionnements apportés aux explosifs.
- 349.569. — Anderson. — Alimentateur-chauffeur-purificateur d'eau.
- 349.618. — Société Geofray, Jacques et Guillemin. — Procédé d'agglomération des forces naturelles ou artificielles.
- 349.709. — Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue. — Perfectionnements dans la calcination de l'alumine hydratée.
- 352.275. — Société Romana Sulfati. — Traitement industriel de la leucite.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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