

# 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° 487

TOME XVI

JUILLET 1905

### Quelques procédés nouveaux pour l'essai des huiles

Par M. G. HALPHEN

**1° Huile de noix.** — Cette huile, très en faveur dans certaines contrées, et notamment dans le Dauphiné, est aujourd'hui l'objet de nombreuses et fréquentes adultérations. Les huiles d'arachide, de coton et de sésame employées jadis pour la frauder sont moins en faveur aujourd'hui, car leur présence n'échappe pas à l'attention de l'analyste même peu expérimenté. Il n'en est pas de même pour les huiles siccatives comme celles de lin ou d'œillette pour lesquelles il n'existe pas de réactions chromatiques caractéristiques, et dont les constantes se rapprochent suffisamment de celles des huiles de noix pour que leur présence, dans un mélange, soit souvent difficile à déceler.

Pour résoudre cette difficulté analytique on a dû recourir à des propriétés spéciales. D'une part, M. Bellier en s'appuyant sur la nature des acides gras concrets a élaboré un procédé de contrôle (1) fort intéressant; d'autre part, en me fondant moi-même sur les propriétés des glycérides des acides liquides, j'ai fait connaître (2) une méthode capable

de déceler en quelques minutes la présence de moins de cinq pour cent d'huile de lin dans l'huile de noix.

Le procédé de M. Bellier repose sur l'étude de la solubilité des acides gras solides dans de l'alcool à 70° riche en acétate de potasse. L'huile de noix étant de toutes les huiles celle qui contient le moins d'acides gras concrets, est aussi celle dont les acides se séparent le plus lentement d'une telle solution. Voici comment cet auteur indique d'effectuer cette recherche : on prépare deux solutions composées l'une de : acide acétique cristallisable 25 c. c., eau distillée 75 c. c. et l'autre de potasse pure 16 gr., alcool à 91°, 93°, 100 c. c.

Dans un becher on prend 5 c. c. de la solution de potasse et l'on détermine exactement le volume de la solution acétique qu'il faut employer pour obtenir la neutralisation en présence de phtaléine du phénol. On note ce volume qui est généralement voisin de 2 c. c. 5 et que nous appellerons V. D'autre part, dans un tube à essais on mesure exactement 1 c. c. de l'huile à essayer qu'on laisse s'écouler lentement; on y ajoute 5 c. c. de la solution de potasse alcoolique, puis dans un autre tube on place également 1 c. c. d'huile de noix pure et 5 c. c. de solution de potasse. Ces deux tubes sont chauffés au voisinage de l'ébullition, mais sans l'atteindre, afin de dissoudre la matière grasse dans la solution alcoolique tout en prévenant l'évaporation de l'alcool. Ce résultat étant obtenu, on ferme les tubes avec de bons

(1) Bellier, *Ann. de Chim. analyt.*, 1905, 52.

(2) Halphen, *Bull. Soc. chim.*, 1905, 571.



bouchons et on les maintient pendant 30 minutes dans un bain marie à 70° environ. Les tubes sont alors débouchés et on ajoute à chacun d'eux un volume V de la solution d'acide acétique, ce qui permet d'obtenir une solution alcoolique neutre, riche en acétate de potasse qui contient, à l'état de dissolution, la totalité des acides gras. Ces tubes sont bouchés à nouveau et placés dans de l'eau à 25° environ puis, lorsqu'ils ont pris cette température, on les transporte ensemble dans de l'eau à 17-19° où on les agite fréquemment.

Dans ces conditions l'huile de noix exige un temps assez long pour fournir un précipité qui n'est jamais très abondant et occupe à peine le fond concave du tube ; l'huile d'œillette donne, au contraire, un précipité qui devient abondant et qui occupe tout le liquide, même après repos.

Les autres huiles donnent un précipité presque immédiat et, avec certaines, il est si abondant qu'on peut presque retourner le tube sans que le contenu s'en échappe.

Cette réaction générale permet de retrouver toutes les autres huiles dans l'huile de noix, mais elle est beaucoup moins sensible pour l'huile d'œillette et ce n'est qu'avec une certaine habitude qu'on en peut retrouver 10 0/0 dans le mélange.

La formation du précipité est sous la dépendance d'un grand nombre de circonstances parmi lesquelles il convient de citer : la température de l'eau, le titre de l'alcool et d'autres causes moins définies qui obligent à pratiquer toujours un essai témoin. Voici, à titre de documents, les résultats obtenus par M. Bellier :

Nature de l'huile	Temps nécessaire pour l'apparition d'un précipité visible
Huile de noix pure. . . . .	32 minutes.
90 huile de noix + 10 huile d'œillette. . . . .	28 —
80 huile de noix + 20 huile d'œillette. . . . .	24 —
60 huile de noix + 40 huile d'œillette. . . . .	16 —
40 huile de noix + 60 huile d'œillette. . . . .	9 —
20 huile de noix + 80 huile d'œillette. . . . .	7 —
0 huile de noix + 100 huile d'œillette. . . . .	6 —
Examinés à la loupe, les deux premiers essais se	

troublent presque en même temps, mais le précipité devient rapidement plus abondant dans le second que dans le premier.

Cette réaction, délicate pour rechercher de petites quantités d'huile d'œillette, est fort intéressante et bien que dans des essais préalables je ne lui ai pas trouvé toute la sensibilité qu'indique son auteur (peut-être parce que sa bonne réalisation exige un tour de main particulier), je pense qu'elle est destinée à rendre de grands services.

Néanmoins elle ne permet pas de préciser si l'huile en essai est fraudée avec de l'huile de lin ou avec de l'huile d'œillette, mais ce point peut être aisément tranché. En effet j'ai signalé autrefois que l'huile de lin renfermait une grande quantité de glycérides qui, par bromuration, fournissent des composés insolubles. L'huile d'œillette n'en possède pas et l'huile de noix n'en contient que fort peu. D'où le procédé suivant :

On prépare au moment de l'emploi une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, en ajoutant à ce solvant assez de brome pour amener son volume à augmenter de moitié. 10 c. c. de solvant seront par suite amenés à 15 c. c.

D'autre part, au moyen d'un tube effilé dont on connaît le débit en huile de noix par centimètre cube, on fait tomber, dans un tube à essais, un nombre de gouttes représentant un demi-centimètre cube, on y ajoute 10 c. c. d'éther sulfurique à 66° R, on bouche le tube, on l'agite pour rendre son contenu homogène et on brome en y ajoutant, au moyen d'une burette graduée et à robinet, 1 c. c. de la solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. On bouche à nouveau, on *renverse une fois le tube* pour en rendre le contenu homogène et on l'abandonne dans un bain d'eau à 25° C.

La présence de l'huile de lin est caractérisée par ce fait qu'en moins de deux minutes, l'essai qui en renferme se trouble et devient opaque. Ce n'est que bien plus tard que l'huile de noix pure se trouble. La présence d'huile d'œillette ne contrarie pas sensiblement la réaction. Voici les résultats obtenus dans quelques expériences :

Nature de l'huile	Durée nécessaire pour l'obtention d'un trouble visible à quelques centimètres
Huile de noix de première pression et ancienne. . . . .	7 minutes.
Huile de noix de deuxième pression . . . . .	11 —



Huile de noix de deuxième pression + 6 0/0 d'huile de lin.	de suite.
Huile de noix + 12 0/0 d'huile d'œillette.	9 minutes.
Huile de noix + 12 0/0 d'huile d'œillette + 60/0 d'huile de lin.	en moins de 2 minutes.
Huile de noix + 20 0/0 d'huile d'œillette.	11 minutes.

**Huile d'olive.** — Depuis peu de temps, une question particulière a été posée tant au point de vue fiscal qu'au point de vue industriel. On a demandé aux chimistes de déceler, dans des huiles d'olives, la présence de petites quantités d'huiles extraites au sulfure de carbone. La solution de cette question présente une difficulté particulière due à cette circonstance que nombre de ces produits sont ultérieurement soumis à l'action de l'air chaud, sous pression, et aussi à celle d'une lessive de soude; dès lors la recherche du soufre par le procédé classique à la lame d'argent, et celle du sulfure de carbone aboutissent à des résultats négatifs. Le procédé suivant, que j'ai été amené à imaginer, m'a donné, dans l'application, de bons résultats; il est basé sur les faits suivants:

Les huiles extraites au sulfure de carbone renferment toujours, à défaut de sulfure de carbone résiduaire, du soufre ou des composés sulfurés qu'un chauffage avec de la lessive de soude transforme en hyposulfites (1).

Les solutions de savon traitées par le sulfate de soude ou le chlorure de sodium abandonnent à l'état insoluble le savon, tandis que les hyposulfites alcalins restent dissous. Ceux-ci traités en liqueur acide et à chaud par le nitrate d'argent fournissent un dépôt brun de sulfure d'argent. Les huiles d'olives non extraites au sulfure donnent souvent, par ce procédé, un faible précipité brun qui m'a paru provenir de la réduction de sels organiques d'argent. J'ai réussi à éliminer cette cause d'erreur en transformant préalablement ces substances organiques en sels de cuivre en partie insolubles et sans action sur le nitrate d'argent.

Le mode opératoire est le suivant:

Dans une capsule de porcelaine de 15 cm. de diamètre on place 50 c. c. de l'huile à essayer et on la chauffe sur une toile métallique au moyen d'un

brûleur Bunsen ouvert à la moitié de son débit. Lorsque l'on a atteint la température de 110°, on y verse, en agitant, 12 c. c. d'une solution obtenue en faisant dissoudre 100 gr. de soude pure à l'alcool dans 75 c. c. d'eau. On continue à chauffer en agitant constamment jusqu'à ce que la masse qui a moussé et augmenté de volume, se soit affaissée complètement. La température doit être à ce moment de 160° environ, et la durée de chauffe n'a pas dû s'éloigner sensiblement de 7 à 10 minutes. On retire la capsule, on la place sur un valet et on continue à l'agiter jusqu'à ce que sa température soit abaissée à 110° et que le savon soit bien divisé en petits grumeaux, condition indispensable pour la réussite de l'opération.

On ajoute à ce savon 200 c. c. d'eau chaude et on agite fréquemment jusqu'à refroidissement, ce qui produit un empatement ou une dissolution dans lesquels il ne doit rester que peu de grumeaux de savon insoluble. On verse par-dessus 200 c. c. d'eau saturée de sulfate de soude et on agite, puis, dans la masse laiteuse, homogène et froide, on verse encore en agitant 20 c. c. de sulfate de cuivre à 100 gr. dans 300 c. c. d'eau. La bouillie est jetée sur un grand filtre à plis, le filtratum est, suivant les cas, teinté de vert ou de jaune. Dans ce dernier cas on le fait virer au vert par addition de quelques dixièmes de c. c. de sulfate de cuivre et, s'il se produit un précipité, on filtre de façon à obtenir un liquide clair.

A ce liquide on ajoute 5 c. c. d'une solution composée de un volume d'azotate d'argent à 1 0/0 et cinq volumes d'acide acétique cristallisable et on chauffe *lentement* jusqu'à atteindre l'ébullition. Après refroidissement on sursature par l'ammoniaque, on filtre et lave le filtre à l'eau ammoniacale. Si ce filtre s'est recouvert d'un dépôt plus ou moins important de sulfure d'argent, la présence des hyposulfites est démontrée et, en l'absence d'huiles étrangères à l'olive, en particulier des huiles de crucifères, on peut conclure à la présence d'huiles extraites au sulfure de carbone.

### Revue des travaux récents sur les huiles essentielles

**Essence d'amorpha fruticosa L.** — M. Vittorio Pavesi (extrait de l'*Annuario della Soc. chimica de Milano* 11 (1904), 3, Estratto dai « *Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett.* (II) 37 (1904), 487).

(1) M. Deiss, de Marseille, utilise cette réaction et dose par l'iode l'hyposulfite formé. J'ai reconnu que, dans ces conditions, des huiles d'olives non extraites au sulfure absorbent de petites quantités d'iode, ce qui pourrait faire croire à la présence de soufre.



(d'après B. Schimmel, oct. nov. 1904) a trouvé dans l'*amorpha fruticosa* L. de la famille des *Légumineuses*, des huiles essentielles différentes dans les feuilles et les fruits. Les fruits donnent à la distillation à la vapeur d'eau 1,5 à 3,5 0/00 et les feuilles 0,5 à 0,8 0/00 d'une essence pâle, de saveur amère, dont les propriétés sont les suivantes :

Essence fraîche des feuilles :

$n_{D17,5^\circ}$  1.500,83 ;  $n_{D18,5^\circ}$  1,50928

Essence vieille des feuilles :

$n_{D17,5^\circ}$  1.500,36 ;  $n_{D18,5^\circ}$  1,50892

Essence des fruits verts :

$d_{15^\circ}$  0,9019 ;  $n_{D17,5^\circ}$  1,49951  $\alpha_D$  faiblement lévogyre.

Essence des fruits mûrs :

$d_{15^\circ}$  0,9055 ;  $n_{D17,5^\circ}$  1,50036  $\alpha_D$  faiblement lévogyre.

On a trouvé un terpène dans les portions de l'essence de feuilles distillant entre 150 et 220° (pression 750 mm.) ou entre 80° et 120° (pression 30 mm.). Le cadinène a été caractérisé par son chlorure fondant à 117, dans la portion distillant entre 250-265°,  $d_{75^\circ}$  0,91664,  $n_{D15^\circ}$  1,50559. Cette portion est constituée en grande partie par un sesquiterpène  $d_{15^\circ}$  0,916,  $n_{D15^\circ}$  1,50652 dont les propriétés sont très voisines du clonène ou du sesquiterpène découvert par M. Wallach à côté du cadinène. Ce sesquiterpène est peut-être encore un nouveau corps que l'auteur appelle « amorphène ».

**Essence d'apopine (Schü-Yu).** — Schimmel (B. avril-mai 1904) nous donne le compte rendu d'une nouvelle publication de M. Keimazu parue dans le *Journal of the pharmaceut. Soc. of Japan* sur l'essence d'apopine.

La formaldéhyde a pu être caractérisée par la réaction de MM. Rimini-Vitali dans l'eau provenant du lavage de l'essence.

La recherche du pinène faite dans la fraction distillant à 153-160°  $d_{16^\circ}$  0,8812  $\alpha_D + 31^\circ 25'$ , donna un nitrosochlorure fondant à 103° et correspondant à celui indiqué par M. Wallach pour le pinène. La nitrolpipéridine fut ensuite préparée, elle fondait à 118-119°, point de fusion du nitrolpipéridide du pinène. On peut donc conclure à l'existence du pinène droit dans le Schü-Yu.

Entre 195-202°, il distille environ un tiers de l'essence, par rectification on obtient un produit bouillant entre 197-199° dont les propriétés sont les suivantes :

Poids spécifique — 0,8042 à 18°

Pouvoir rotatoire + 6°4' (tube de 100 mm.)

Il est incolore, transparent et rappelle l'odeur caractéristique du Schü Yu. Sa formule d'après l'analyse élémentaire est  $C^{10}H^{18}O$ .

L'oxydation au bichromate donne un corps se combinant au bisulfite de soude sous forme cristalline, le produit combiné fond à 130-135° (pression 55 mm.),  $d_{17^\circ} = 0,8942$ , l'analyse élémentaire conduit à la formule  $C^{10}H^{16}O$  ; il a été caractérisé comme citral par sa combinaison avec l'acide pyruvique et la B. naphthylamine fondant à 200-202°.

Le produit primitif est donc un alcool terpénique, peut-être le linalol, mais il y a beaucoup de propriétés qui ne correspondent pas à celles du linalol, tout d'abord le pouvoir rotatoire, l'acétate de cet alcool possède une odeur différente de celle de l'acétate de linalyle. L'auteur appelle cet alcool « apopinol ».

L'acétate d'apopinol bout à 134-140° (pression 55 mm.). L'éther méthylique bout à 188-190° et l'éther éthylique à 195-196°. L'essai de préparation d'une uréthane n'a pas donné de résultat.

L'auteur a trouvé dans le Schü-Yu du formaldéhyde, du pinène et un nouvel alcool terpénique, l'apopinol  $C^{10}H^{18}O$  en dehors des produits signalés dans la première communication. La présence de l'aldéhyde permet une différenciation simple entre le Schü-Yu et l'essence de camphre cette dernière, ne contenant, d'après Gilderneisser, que de l'aldéhyde acétique.

#### Essence d'artemisia herba alba d'Algérie.

— M. Emilien Grimal a obtenu cette essence par distillation aqueuse de l'herbe fraîche et non fleurie de l'*artemisia herba alba*, Asso (composées), plante très répandue en Algérie (*B. Soc. ch.*, n° 44, XXI, 1904). Le rendement est de 0,30 pour cent. Les propriétés de cette essence sont les suivantes :

Soluble dans 24 parties d'alcool à 60°, dans 2 à 2,5 parties d'alcool à 70°, une addition d'alcool déterminant une légère opalescence, très soluble dans l'alcool 80° et dans les solvants habituels.

Poids spécifique à 15° . . . . .  $d = 0,9456$

Indice de réfraction à 20° . . . . .  $n_D = 1,47274$

Pouvoir rotatoire spécifique à 20° . . . . .  $[\alpha]_D = -15^\circ 30'$

Indice d'acide libre . . . . . 6,46

Indice de saponification . . . . . 89,23

Ethers calculés en  $CH^3COOC^{10}H^{17}$  . . . . . 34,15



Indice de saponification après

acétylation . . . . .	135,38
Alcool total calculé en $C^{10}H^{18}O$ . . . . .	37,43 0/0
Alcool combiné . . . . .	24,48
Alcool libre par différence. . . . .	12,65

L'essence refroidie à 12° ne se solidifie pas.

L'essence acétylée possède un pouvoir rotatoire de  $-29^{\circ}40'$ .

L'essence a été soumise à la distillation fractionnée. Les parties les plus volatiles renferment du camphène gauche caractérisé par sa transformation en isobornéol.

Les portions qui passent de 168 à 176° possèdent une forte odeur camphrée, elles contiennent de l'eucalyptol, dont on a préparé le bromhydrate puis régénéré l'eucalyptol pur bouillant à 177°, et combinant à l'iodyol, pour donner des cristaux fusibles à 112°. L'acide cinéolique fondant à 198° a été préparé également. Les fractions qui distillent au-dessus de 200°, laissent déposer des cristaux dans le réfrigérant, après recristallisation ils fondent à 177°5.  $[\alpha]_D^{20} = -43^{\circ}20'$ , ils donnent une semi-carbazone fondant à 236-237°, et une oxime fondant à 118° et dextrogyre. Le camphre gauche est donc nettement caractérisé.

Les portions à point d'ébullition élevé ont été traitées par l'anhydride phtalique pour en extraire les alcools terpéniques, on a obtenu une petite quantité d'huile qui par oxydation donne l'odeur du citral.

Par saponification on a pu isoler deux acides fournissant des sels d'argent correspondant aux acides caprylique, et caprique.

**Baumes du Canada et de l'Orégon.** — M. F. Douzard (*Ch. and Drug.* 12 mars 1904, 439) étudie ces deux baumes. Ils sont composés d'huile essentielle lévogyre, de résine soluble dans l'alcool, de résine peu soluble dans l'alcool de caoutchouc, de principes amers et de traces d'acide acétique. Le baume du Canada donne une solution trouble avec 5 volumes d'alcool à 90° et même avec l'alcool absolu.

Le baume de l'Orégon est soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°. Les propriétés de ces deux baumes sont les suivantes :

	Poids spécifique à 15°5	Pouvoir rotatoire 100 mm.	Indice de réfraction à 20°
Baume de l'Orégon. . . . .	0,993	$-3^{\circ}12'$	1,5123
Baume du Canada n° 1. . . . .	0,988	$+2^{\circ}$	1,5205
— n° 2. . . . .	0,993	$+3^{\circ}30'$	1,5186
— n° 3. . . . .	0,989	$+1^{\circ}20'$	1,5200

On voit que les différences qui existent sont dans le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction.

Les huiles essentielles séparées par distillation à la vapeur d'eau, ont les propriétés suivantes :

	Baume d'Orégon	Baume du Canada		
		1	2	3
Poids spécifique à 15°5 . . . . .	0,8652	0,8625	0,8648	0,8625
Rotation 100 mm. . . . .	$-37^{\circ}24'$	$-28^{\circ}56'$	$-27^{\circ}36'$	$-26^{\circ}4'$
Indice de réfraction à 20° . . . . .	1,4670	1,4765	1,4730	1,4760
Ethers calculés en acétate de bornyle. . . . .	0,8 0/0	0,4 0/0	0,6 0/0	0,5 0/0

La teneur en résine des différents échantillons est pratiquement la même.

Baume d'Orégon . . . . .	70,6 pour cent
» Canada n° 1 . . . . .	68,3 » »
» » n° 2 . . . . .	72,8 » »
» » n° 3 . . . . .	70,1 » »

Les caractères d'un baume du Canada pur sont les suivantes :

Poids spécifique . . . . .	0,987 à 0,994
Pouvoir rotatoire 100 mm. . . . .	$+1$ à $+4^{\circ}$
Indice de réfraction à 20° . . . . .	1,518 à 1,521
Résine . . . . .	68 à 73 0/0
Indice d'acide . . . . .	84 à 87.

L'huile essentielle retirée du baume du Canada doit avoir les propriétés suivantes :

Poids spécifique à 15°5. . . . .	0,862 à 0,865
Pouvoir rotatoire 100 mm. . . . .	26 à 29°
Indice de réfraction à 20° . . . . .	1,472 à 1,477
Ethers ou acétate de bornyle. . . . .	0,4 0/0 à 0,6 0/0.

La résine du baume du Canada doit avoir un indice d'acide de 120 à 124.

**Essence de basilic.** — M. P. van Romburgh (*Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*) (d'après *Schimmel B.* oct.-nov., 1904) a trouvé un nouveau terpène oléfinique dans l'essence d'une espèce de basilic (*Ocimum Basilicum* L.), sa formule est  $C^{10}H^{16}$ , il l'appelle l'ocimène. En dehors de ce terpène l'essence contient une grande proportion d'eugénol.

L'ocimène se rapproche beaucoup du myrcène; il absorbe l'oxygène et devient visqueux et incolore. M. C. J. Enklaar par réduction au moyen du sodium en solution alcoolique, un dihydroocimène donnant un dérivé bromé d'addition cristallin dont le poids spécifique ne correspond pas à celui du dihydro-myrcène préparé par M. Semmler en réduisant le myrcène.



**Essence de bergamote.** — D'après MM. Burgess et Page (*Journ. chem. Soc.*, 85-1904, 1327) l'essence de bergamote en dehors des constituants déjà connus refermerait de l'acide acétique libre, un octylène, du pinène, du camphène et du limène. L'acide acétique retrouvé dans l'essence peut très bien provenir de ce que l'essence a été concentrée.

Les parties les plus volatiles passant à 150-155° présentent une densité très faible ainsi qu'un indice de réfraction bas, on est donc conduit à conclure à la présence d'un carbure oléfinique. Les auteurs pour prouver la présence de l'octylène se basent sur l'odeur rappelant celle de l'octylène du citron et sur la formation par oxydation au permanganate de potassium d'acide butyrique.

Les parties bouillant à 157-158 et 164-165° contiennent la première du pinène identifié par son chlorhydrate et la seconde du camphène transformé en isobornéol.

Dans les dernières fractions les auteurs ont pu retirer un sesquiterpène, le limène, qu'ils avaient déjà trouvé dans l'essence de limette.

**Essence de boldo.** — M. E. Tardy (*J. de pharm. et de ch.*, n° 49, 132, 1904), par distillation des feuilles sèches de boldo a obtenu un peu moins de 2 pour cent d'essence de coloration vert brunâtre,  $d = 0,876$  et  $\alpha_D = -6^{\circ}30'$ . Cette essence renferme une petite quantité d'eugénol que l'on obtient en traitant l'essence par une solution de potasse caustique, l'eugénol a été caractérisé par l'odeur de vanilline qui se dégage par oxydation.

Le traitement au bisulfite de soude donna une combinaison aldéhydique d'où l'on put retirer l'aldéhyde cuminique.

Les éthers renferment une petite portion d'acétate.

L'essence traitée par distillation fractionnée donna au début des fractions dextrogyres, puis la rotation diminue jusqu'à devenir lévogyre.

Les parties les plus volatiles par traitement à l'acide chlorhydrique donnent du monochlorhydrate de pinène et du dichlorhydrate de dipentène fondant respectivement à 125° et 50°. L'essence de boldo renferme également un hydrocarbure terpénique bivalent dextrogyre et un autre tétravalent lévogyre. Le terpinéol a été caractérisé dans la partie passant à la distillation entre 215-220°. Les fractions bouillant au-dessus de 225° sont formées en majeure partie de sesquiterpènes bouillant entre 265-275°.

**Essence de callitris quadrivalvis.** — M. E.

Grimal par distillation à la vapeur d'eau du bois de *callitris quadrivalvis*, Vent. d'Algérie a obtenu une essence brun rouge, à odeur phénolique avec un rendement de deux pour cent.

Cette essence se dissout dans l'alcool à 80°; elle est lévogyre; sa densité est de 0,991 à 15°. Par distillation, elle passe entre 230 et 306, le résidu est résineux. Les phénols qui s'y trouvent dans la proportion d'environ 5 pour cent sont formés de carvacrol et d'hydrothymoquinone. La thymoquinone s'y trouve également.

**Essence de camphre.** — Schimmel et Cie (*B.* avril-mai 1904) ont montré la présence du bornéol dans l'essence de camphre. L'identification a été faite en traitant par l'anhydride phthalique une fraction de l'essence de camphre bouillant entre 210-222°. On chauffe l'essence au bain marie avec parties égales d'anhydride phthalique; on agite puis on transforme en sel de sodium. Par saponification de la solution saline, préalablement traitée à l'éther, on obtient du bornéol que l'on extrait par distillation à la vapeur d'eau. Par cristallisation répétée dans l'éther de pétrole on obtient des paillettes hexagonales fondant à 203°. L'oxydation à l'acide chromique et à l'acide acétique donne du camphre fondant à 176. La semicarbazone fondait à 236°.

**Essence de cannelle de Ceylan.** — Schimmel et Cie (*B.* oct. nov. 1904) attirent l'attention sur les falsifications de cette essence.

La sophistication la plus employée consiste en additions d'essence de feuilles de cannellier, en essence de cassia et en aldéhyde cinnamique pur, qui ne font guère varier les propriétés physiques mais la teneur en aldéhyde est changée.

Pour l'essence de Ceylan la teneur en aldéhyde varie de 70 à 75 pour cent et rarement de 60 à 77. L'essence de feuilles de cannellier abaisse la teneur en aldéhyde en même temps que la proportion d'eugénol augmente, celle-ci doit se maintenir entre 4 à 8 0/0. L'essence de cannelle de Chine et l'aldéhyde cinnamique relèvent la teneur en aldéhyde. Il faut tenir compte que dans l'essence de cannelle de Ceylan ce n'est pas l'aldéhyde qui donne sa valeur au produit mais les composés non aldéhydiques qui communiquent à l'essence sa finesse spéciale.

Les essences pures distillées par Schimmel avaient un poids spécifique inférieur à celui autorisé par la pharmacopée britannique. Pour l'essence de Ceylan celle-ci exige un poids spécifique variant de 1,025 à 1,035 (15°).



**Essence de cannelle de Chine.** — D'après Schimmel et Cie (B. avril-mai 1904), on recommence en Chine à ajouter à cette essence de petites quantités de colophane. Les essences soupçonnées à la distillation laissaient un résidu supérieur à 11 0/0 et leur indice d'acide était un peu élevé; de plus le mélange de leur solution alcoolique (1 : 3) avec une solution saturée d'acétate de plomb dans l'alcool à 70° donnait un précipité assez considérable, tandis que l'essence pure ne donne pas de précipité.

Schimmel examine le procédé de M. Hanus (*Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel sowie der Gebrauchsgegenstände* 6 (1903), 817).

On prend 0,15 à 0 gr. 2 d'essence de cannelle et 85 cc. d'eau et 0 gr. 3 environ de semioxamazide dissoute dans 15 cc. d'eau chaude, on agite pendant 5 minutes fortement; et on laisse reposer 24 heures en agitant de temps en temps. On obtient un précipité floconneux de semioxamazone, on filtre au creuset de Gooch à l'asbeste, on lave à l'eau froide et on dessèche à 105° pendant 4 à 5 heures. L'aldéhyde pour cent est donné par la formule.

$$\frac{a}{s} \cdot 60,83$$

s

a = la semioxamazone de l'aldéhyde cinnamique.

s = quantité d'essence employée.

La méthode après contrôle a été reconnue très exacte, elle donne des résultats exacts à 1 0/0. On a remarqué que avant d'ajouter l'eau à l'essence, il était préférable de dissoudre celle-ci dans 10 cc. d'alcool à 95-96°.

Le procédé de M. Hanus permet de doser l'aldéhyde dans l'écorce de cannelle. On prend 5 à 8 grammes de cannelle pulvérisée et 100 cc. d'eau dans un ballon muni d'un bouchon à deux trous, l'un d'eux laisse passer un tube de verre étroit qui sert à amener la vapeur d'eau et descend presque au fond du ballon, par l'autre passe un tube coudé qui met en communication le ballon avec un réfrigérant de Liebig. On chauffe le ballon jusqu'à ébullition de l'eau puis on fait passer un fort courant de vapeur, jusqu'à distillation de 400 cc. d'eau que l'on extrait à l'éther, que l'on évapore ensuite, puis on continue le dosage comme précédemment.

Les essais faits en vue d'appliquer cette méthode aux aldéhydes et aux cétones, ont donné des résultats si peu satisfaisants avec le citral, le citronellal, la menthone et la carvone que toute recherche de ce côté a été abandonnée.

La réaction recommandée par M. F. Billon

(*Pharm. Ztg.*, 49 (1904) 107) pour différencier l'essence de cannelle de Chine de celle de Ceylan consiste à agiter vivement une goutte de l'essence à essayer et quelques cc. d'eau, on filtre et on ajoute quelques gouttes d'une solution à 1 0/0 d'arsénite sodique ou potassique au filtrat. Avec l'essence de Ceylan on doit obtenir une coloration jaune verdâtre, avec l'essence de cassia, on n'obtient rien.

Cette réaction contrôlée par Schimmel donne des résultats opposés; la coloration est très faible aussi, on ne saurait conseiller cette réaction comme moyen de distinguer l'essence de Ceylan de celle de Chine. La réaction au chlorure ferrique serait encore préférable, pour l'exécuter on additionne la solution alcoolique de l'essence d'une goutte de solution de chlorure ferrique; l'essence de cannelle de Ceylan donne une coloration verte, celle de cassia, une coloration brune.

M. Pool (*Pharmaceutish Weekblad*, 40, 1903, 1101) propose la réaction de Jacquemin pour les phénols pour reconnaître l'essence de cannelle de Chine. A 1 cc. d'une solution diluée d'aniline, on ajoute assez d'une solution d'hypochlorite de soude pour avoir une coloration violette, on met alors quelques gouttes de l'essence, on agite et on filtre après avoir étendu d'eau. L'essence de cannelle de Chine donne alors un filtrat violet clair, tandis que s'il y a du girofle, il vire au vert.

**Essence de fleurs de cassie.** — Schimmel et Cie continuent leurs recherches sur ce sujet (B. avril-mai 1904). La matière première employée est la pommade de cassie indienne du commerce, 115 kg. ont été traités d'abord à l'alcool, puis l'alcool a été chassé par distillation et l'huile essentielle a été retirée par distillation à la vapeur d'eau. L'eau distillée extraite à l'éther a donné 315 gr. d'essence très colorée. Un traitement par une solution de soude a donné 28 gr. de composés gras et d'un peu d'acide salicylique. Après une deuxième rectification, l'essence est plus lourde que l'eau, avec une coloration jaune pâle et une odeur forte de cassie. On a obtenu 197 gr. d'essence, soit 0,174 0/0 de la pommade. Les constantes étaient les suivantes :

$$d_{15} = 1,0475$$

$$\alpha_D = \pm 0^\circ$$

$$n_{D20} = 1,5131$$

$$IS = 176$$

180 gr. de cette essence ont été extraits par une solution de soude à 1 0/0 et ont donné 21 gr. de



phénols, formés en majeure partie de salicylate de méthyle, point d'ébullition 224-226°;  $d_{15} = 1,770$ , il se trouvait des parties à point d'ébullition moins élevé et d'autres à point d'ébullition plus élevé. La saponification de ces dernières par la potasse à 10 0/0 laisse dégager un gaz à odeur de triméthylamine, bleuissant le tournesol. La saturation de la solution alcaline par  $\text{CO}_2$  a donné un phénol à odeur de crésol donnant avec le chlorure ferrique une coloration vert brunâtre. La solution alcaline du phénol donne, avec le diméthylsulfate, l'éther méthylrique du p-crésol à odeur caractéristique et qui, par oxydation au moyen de la solution de permanganate de potassium, a donné l'acide arnisique fondant à 180°.

L'essence d'*acacia Fornesiana* contient donc du p-crésol; l'eugénol n'a pas pu y être caractérisé.

L'essence restant après traitement à la soude a été distillée, sous 6 mm. de pression, elle passait entre 38 et 140° et principalement de 70 à 120°.

L'aldéhyde benzoïque a été identifié, sa combinaison avec la semi-carbazide fondait à 214°. L'alcool benzylique a été isolé de la partie bouillant entre 70-80° par l'anhydride phtalique, point d'ébullition 204-206 à 745 mm,  $d_{15} = 1,0433$ ,  $\alpha_D = \pm 0^\circ$ ;  $n_{D20} = 1,53804$ . Le phtalate acide de benzyle a été préparé, il fond à 103-106°.

Les portions non entrées en combinaison avec l'anhydride phtalique renferment un composé à odeur de menthone; elles donnent une semi-carbazone solide fondant à 177-178.

Dans la portion bouillant de 90 à 103° (6 mm.), la semi-carbazide donne une combinaison fondant à 200°, par traitement à l'acide sulfurique, il se dégage une odeur d'aldéhyde cuminique et d'aldéhyde anisique, par oxydation, on obtient l'acide anisique.

**Essence de citronnelle de Java.** — Schimmel et Cie continuant leurs recherches sur cette essence (B. avril-mai, 1904), concluent que l'essence qu'ils avaient analysée était falsifiée par le pétrole et non par l'essence de résine. A cet effet, la recherche du méta cymène a été faite. D'après M. Kelbe, le métacymène se trouve dans l'essence de résine. La fraction bouillant entre 170-180° a été oxydée au permanganate de potassium, puis distillée sur le sodium, on arrive à un produit dont les propriétés sont :

$$\begin{aligned}d_{15} &= 0,8071 \\ \alpha_D &= -0^{\circ}4 \\ n_{D20} &= 1,44428.\end{aligned}$$

Ces données ne correspondent pas au méta-cymène et de plus par oxydation au permanganate à chaud on n'a pas obtenu l'acide oxypropylbenzoïque.

La méthode de M. Kelway Bamber (Proc. chem. Soc., 19 (1903, 292) consiste à mélanger 2 cc. d'huile de coco pure et exempte d'acide avec 2 cc. d'essence de citronnelle et agiter pendant une minute à la température de 29-30° avec 20 cc. d'alcool à 83 0/0 en poids ( $d_{\frac{30}{15}} = 0,8273$ ) dans un vase cylindrique gradué d'une manière spéciale. On soumet alors à la force centrifuge pendant une demi à une minute. Dans ces conditions, l'essence de citronnelle pure reste en solution, l'huile de coco seule se sépare; si l'essence de citronnelle contient une substance insoluble dans l'alcool, l'huile de coco augmente de volume et cette augmentation donne la proportion de la falsification. L'alcool doit avoir exactement le titre indiqué, et dans les cas douteux il est bon de faire un essai comparatif avec une essence pure.

L'essai de Bamber donne de bons résultats pour l'appréciation qualitative d'une essence, mais pour le dosage de la matière étrangère il est insuffisant par suite de la solubilité plus ou moins grande de la matière étrangère dans l'alcool; de plus, les divisions de l'échelle sont très rapprochées, ce qui occasionne des erreurs de lecture qui amènent d'assez notables différences en pourcentage.

D'après Schimmel, le meilleur procédé pour constater les falsifications de l'essence de citronnelle par de l'essence. Une fraction bouillant à 161-162° était assez riche en camphène  $d_{15} = 0,8606$ ,  $\alpha_D + 28^{\circ}50'$ . L'isobornéol brut provenant de la saponification de l'acétate d'isobornyle avait une forte odeur de moisi provenant probablement d'un peu d'alcool isophénolique. L'essence de cyprès contient donc peut-être un peu de fenène.

La recherche du limonène, du dipentène et phellandréne restera infructueuse.

Le sylvestrène droit a été identifié en le transformant en dichlorhydrate, dans les fractions qui présentaient les propriétés suivantes :

$$\begin{array}{rcc} \text{Point d'ébullition : } 172 \text{ à } 175 & - & 175 \text{ à } 179 \\ & - & 179 \text{ à } 181 \\ d_{15} = & 0,8592 & 0,8558 & 0,8567 \\ \alpha_D = & +22^{\circ}21' & +20^{\circ}35' & +20^{\circ}16' \end{array}$$

Le point de fusion du dichlorhydrate purifié était de 72°, le sylvestrène régénéré bouillait entre 180-184°, il possède une odeur agréable, caractéristique.



En solution dans l'anhydride acétique, il donne une coloration bleue par addition d'acide sulfurique. Le tétrabromure obtenu fondait à 134-135°.

Le cymène ne se rencontre qu'en petite quantité, on le trouve dans la portion bouillant entre 174-180°. On détruit les terpènes qui l'accompagnent par oxydation au permanganate de potassium à 1 0/0; il distille à 175-177°; par oxydation plus énergique on obtient l'acide p-oxyisopropylbenzoïque fondant à 155-156°. L'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition le transforme en acide propénylbenzoïque fondant à 160-161°.

Une cétone rappelant par son odeur la thuyone et la menthone se trouve dans la partie bouillant à 89-90° (3 à 4 mm. de pression). La semicarbazone fond à 177-178°.

Le sabinol, qui n'a encore été trouvé que par M. E. Fromm dans l'essence de sabine, se trouve très probablement dans l'essence de cyprès qui distille entre 70 et 85° (3 à 4 mm. de pression), son poids spécifique était de 0,9433, pouvoir rotatoire +14°8', point d'ébullition 208 à 212. Par oxydation, on arrive à deux acides dont l'un ne fond pas encore à 230° et l'autre entre 130-140°.

Le traitement à l'anhydride phtalique permet de recueillir quelques gouttes d'un alcool à odeur rosée.

La saponification des éthers par la potasse alcoolique donne du terpinéol droit fondant à 35°, poids spécifique 0,938, pouvoir rotatoire à 22° + 18°16' (50 mm.), la terpénylphénylauréthane fondait à 112°. Parmi les acides, se trouvent l'acide acétique pour l'essence de cannelle 5 cc. d'essence et 25 cc. de solution de bisulfite de soude à 30 0/0; on chauffe à 60° pendant une demi-heure en agitant. On laisse refroidir et on remplit graduellement le ballon jusqu'au trait de jauge. Cette méthode laisse encore place à de trop grands écarts.

M. Sadtler (*Am. Journ. Pharm.*, 76, 1904, 84) préconise une méthode basée sur cette observation de Tiemann que, en agitant du citral avec une solution aqueuse de sulfite neutre de soude, il se forme de l'acide citraldihydrosulfonique et il se sépare de la soude que l'on titre à l'acide chlorhydrique demi-normal, d'où on en déduit le citral combiné. Voici le mode opératoire :

5 à 10 gr. d'essence neutralisée sont mélangés à cinq fois leur poids d'une solution de sulfite sodique à 20 0/0 également neutre, à la température du bain-marie, en se servant d'acide rosolique comme indicateur. On chauffe le mélange au bain-marie en

agitant et en neutralisant de temps en temps à l'acide chlorhydrique demi-normal la soude libérée. Quand la solution reste neutre, la réaction est finie et si  $a$  est le nombre de centimètres cubes d'acide demi-normal employés et  $s$  la quantité en grammes d'essence mise en œuvre, on trouve le pourcentage de citral d'après la formule :

$$\frac{3, 8, a}{s}$$

Les difficultés que présentent ce procédé résident notamment dans l'observation de la fin de la réaction, de plus le titrage ne peut pas être fait à chaud parce que, à la suite de la dissociation du sulfite, la solution prend toujours une coloration rouge intense qui n'a rien de commun avec la réaction proprement dite; aussi après chaque neutralisation de la soude, on est obligé de laisser refroidir.

La méthode préconisée par M. Berté (*Bolletino chimico farmaceutico*, fasc. 10, mai 1904) et qui consiste à distiller 50 0/0 de l'essence et à comparer le pouvoir rotatoire du distillat et celui du résidu après vérification faite par Schimmel, ne permet pas de conclure à des falsifications relativement faibles lorsqu'il s'agit d'addition de terpènes de citron.

M. E. Schmidt (*Archiv der Pharm.*, 242 (1904) reprend l'étude du citraptène obtenu au moyen du traitement par l'éther du résidu cristallin de la distillation de l'essence de citron. C'est un produit cristallin, insoluble dans l'éther, donnant des aiguilles, incolores, fondant à 146-147°. Il donne des solutions à fluorescence bleu violet. Sa formule est  $C^{11}H^{10}O^+$  et il possède deux groupes méthoxyles. Fondu avec le pétrole est le suivant : on essaie d'abord la solubilité de l'huile essentielle dans l'alcool à 80°, puis on répète cet essai après addition de 5 0/0 de pétrole russe. Les essences de citronnelle de Ceylan doivent, dans ce dernier cas, présenter à peu près la même solubilité que l'essence qui n'a pas été additionnée de pétrole; seulement l'opalescence est plus forte, elle ne peut toutefois donner lieu, même dans ce cas, à une séparation de gouttelettes huileuses.

MM. Parry et Bennet (*Ch. and Drug*, 1061, 1903) ont trouvé de l'alcool éthylique dans une essence de citronnelle, par distillation fractionnée, les premières portions passaient à 82-83°. Les propriétés de cette essence étaient les suivantes :

Poids spécifique...	0,899
Pouvoir rotatoire...	12°
Induit de réfraction.	1,4578
Géraniol .....	50 0/0



La teneur en alcool était de 20 0/0. Cette adultération est d'autant plus dangereuse que le « Schimmel's test » ou l'essai de Bamber sont impuissants à la déceler.

A noter une intéressante notice de Ch. J. Sawyer (*Ch. and Drug*, 30 juillet 1904, 479) sur les matériaux qui sont employés à la préparation de l'essence de citronnelle et l'essence de lunougrass.

**Essence de cyprès.** — Schimmel et Cie (B., avril-mai 1904) publient les résultats de leurs recherches sur cette essence. Jusqu'alors on ne connaissait dans l'essence de cyprès que le d-pinène et le camphre de cyprès. L'huile essentielle qui a été examinée avait les propriétés suivantes :

Poids spécifique à 15° : 0,8922.

$\alpha_D = +16^{\circ}3'$

$n_{D20} = 1,47416$

I. S. = 25,3.

I. S. de l'essence acétylée = 505.

Avec 10 volumes d'alcool à 90°, on n'obtient pas une solution claire.

A la distillation fractionnée, les premières portions passent à 44° (pression 10 mm.) avec une solution de chlorhydrate d'aniline dans l'aniline, on obtient la coloration pourpre, caractéristique du furfural.

Le d-pinène a été de nouveau caractérisé, ses constantes étaient  $d_{15} = 0,8587$ ,  $\alpha_D = +28^{\circ}4'$ . Le nitrosochlorure fondait à 102-103° et son dérivé avec la benzylamine à 122-123°.

Le camphène droit a été caractérisé au moyen de la réaction de l'isobornéol dans les portions distillant de 160 à 170° et qui forment la majeure partie et l'acide valérianique.

Un troisième acide cristallisant en longues aiguilles soyeuses fondant à 129° et bouillant entre 210 et 260° a été trouvé.

L'essence de cyprès renferme environ 65 0/0 de terpènes constitués en majeure partie par du camphène et du sylvestrène. Le cymène s'y trouve à peu près pour 1 à 2 0/0, les alcools environ 8 0/0, les cétones moins de 1 0/0, le camphre de cyprès 15 0/0.

Parmi les portions peu volatiles de l'essence (B. S., oct.-nov. 1904) on trouve, en dehors du camphre de cyprès, le cadinène gauche. Ce dernier a été isolé des parties bouillant entre 120-137° (5 mm. de pression) ; le camphre a été enlevé par réfrigération et agitation avec l'alcool dilué, puis on a fractionné. Ce qui passe de 130 à 135° a été traité au so-

dium. On obtient une essence incolore à odeur de cadinène : point d'ébullition 270-272 ;  $d_{15} = 0,9203$  ;  $\alpha_D = -4^{\circ}35'$  ;  $n_{D20} = 1,50621$ . Le dichlorhydrate fond à 117-118°, on a donc bien affaire au cadinène.

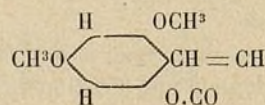
Le camphre de cyprès se trouve dans les portions bouillant au-dessus de 135° (pression 5 mm.), il demande cinq à six cristallisations dans l'alcool et deux dans l'éther pour avoir un produit incolore. Il est constitué par un alcool sesquiterpénique de la formule  $C^{15}H^{26}O$  ; il est inactif à la lumière polarisée, il fond à 86-87° et distille à 290-292°. L'acide formique concentré le déshydrate et le transforme quantitativement dans l'hydrocarbure  $C^{15}H^{24}$  : point d'ébullition 264°,  $d_{15} = 0,9367$ ,  $\alpha_D = +94^{\circ}3'$ ,  $n_{D20} = 1,49798$ .

Le camphre de cèdre possède des propriétés concordant avec celle du camphre de cyprès, sauf le pouvoir rotatoire : point de fusion 86-87, point d'ébullition 291 à 294,  $[\alpha]_D + 9^{\circ}31'$ , l'hydrocarbure a les propriétés suivantes : point d'ébullition 263,5-264°,  $d_{15} = 0,9366$  ;  $\alpha_D = -85^{\circ}32'$ ,  $n_{D20} = 1,49817$ .

Le résidu de la distillation de l'essence de cyprès est brun et visqueux avec une odeur de labdanum. L'alcool terpénique présumé dans la première recherche se trouvant dans la portion 90-95° (4 mm.), fournit une phénylaréthane fusible à 142-144°.

**Essence de citron.** — Schimmel et Cie (B., avril-mai 1904) passent en revue divers procédés de dosage des aldéhydes dans l'essence de citron. MM. Kremers et Braudel (*Pharm. Review*, 22, 1904, 15, 72) préconisent la méthode au bisulfite ; on introduit dans un matras analogue à celui employé la potasse caustique, il se décompose en acide acétique et phloroglucine. Le brome se fixe en solution chloroformique et donne un dibromure  $C^{11}H^{10}Br^2O^1$  fondant à 250-260.

La synthèse de la dioxycoumarine méthylée confirme son analogie avec le citraptène. La dioxycoumarine de synthèse s'obtient en condensant le phloroglucinaldéhyde par le procédé de synthèse de la coumarine, et par méthylation on obtient un composé dont les propriétés sont identiques à celles du citraptène ; la formule de celui-ci est donc :



MM. Burgess et Page (*Journ. chem. Soc.*, 85, 1904, 1308) ont découvert dans les parties les plus vola-



tiles de l'essence de citron un hydrocarbure dont les propriétés sont  $d = 0,7275$ ;  $\alpha_D \pm 0^\circ$ ;  $n_{D15} = 1,4066$ , point d'ébullition 123-124 à 768 mm., réfraction moléculaire 38,54. La formule  $C^8H^{18}$  ou  $C^8H^{16}$  est donnée par l'analyse élémentaire et la détermination du poids moléculaire. Par oxydation au permanganate de potassium, on obtient de l'acide butyrique, ce qui laisserait prévoir qu'on est en présence d'un octylène qui serait contenu normalement dans l'essence de citron.

**Essence d'élémi de tacamahaca.** — MM. A. Tsirch et O. Saal (*Archiv. der Pharm.*, 242, 1904, 362), en distillant l'élémi de tacamahaca à la vapeur d'eau, ont obtenu 2 0/0 d'une huile essentielle jaune clair dont l'odeur rappelle plutôt le bornéol. Par distillation fractionnée, la majeure partie passe de 170 à 175°, le résidu est épais, brun foncé et possède une odeur fortement goudronneuse.

Le tacamahaca véritable du commerce donne 3 0/0 d'huile essentielle dont l'odeur se rapproche plutôt de celle du camphre et de la térébenthine que de l'élémi. La majeure partie de l'essence distille aussi entre 170-175°.

E. THEULIER.

(A suivre).

## Sur une nouvelle modification isomérique de l'hydrate d'aluminium

Par D. TOMMASI

L'hydrate d'aluminium ordinaire  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , tel qu'on l'obtient en précipitant une solution d'alun avec de l'ammoniaque, abandonné à lui-même en présence de l'eau, éprouve, au bout de trois mois environ, une modification moléculaire; de soluble qu'il était auparavant dans les acides et les alcalis, il est devenu insoluble, ou du moins fort peu soluble comme l'alumine calcinée, bien qu'il renferme toujours ses 3 molécules d'eau  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  (1).

Les acide chlorhydrique et azotique concentrés ne dissolvent pas immédiatement le trihydrate d'aluminium  $\delta$  humide; pour que la solution ait lieu, il faut environ soixante heures, en employant pour

(1) Je propose de désigner par la lettre  $\delta$  ce nouvel isomère du trihydrate d'aluminium afin de le distinguer de ses trois isomères savoir: le trihydrate  $\alpha$  (alumine normale); le trihydrate  $\beta$  (gibbsite) et le trihydrate  $\delta$  (alumine colloïdale).

Analysé après avoir été séché à 100°.

3 gr. d'alumine humide 20 cm<sup>3</sup> d'acide. Pour saturer un poids donné d'acide chlorhydrique avec l'alumine  $\delta$ , il faut environ un mois.

Si l'on emploie pour la même quantité d'alumine 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique ou azotique dilué au dixième, il faut alors plus de vingt-cinq jours pour que l'alumine puisse se dissoudre.

3 gr. d'alumine humide traités par 20 cm<sup>3</sup> d'une solution très concentrée de potasse ne se dissolvent qu'au bout de soixante heures.

Avec une solution diluée de potasse, solution primitive 10 cm<sup>3</sup> + 50 cm<sup>3</sup> d'eau l'alumine  $\delta$  ne s'était pas encore entièrement dissoute après quarante jours.

L'acide acétique cristallisable, n'a pas non plus d'action sur l'alumine  $\delta$ . Ainsi, 3 gr. d'alumine  $\delta$  humide traités par 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, ne se dissolvent qu'en très petite quantité: la presque totalité de l'alumine était restée sans se combiner à l'acide, même après quarante jours de contact.

L'acide sulfurique concentré, ou peu dilué se combine de suite avec l'alumine  $\delta$ ; mais il n'en est plus de même si l'acide est très dilué c'est ainsi par exemple que 50 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à quatre centièmes ne dissolvent 3 gr. d'alumine humide qu'au bout de six jours.

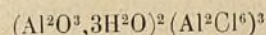
Enfin, un autre caractère plus saillant permet de distinguer le trihydrate  $\alpha$  (alumine normale) du trihydrate d'aluminium  $\delta$ ; c'est que tandis que l'alumine normale forme avec son chlorure un oxychlorure, l'alumine  $\delta$  ne se combine pas avec son chlorure.

J'ai obtenu également le trihydrate d'alumine  $\delta$  en précipitant par de l'acide sulfurique concentré une solution d'oxychlorure d'aluminium obtenue de la façon que voici:

On sait, que l'aluminium, même à la température ordinaire, réagit vivement sur une solution de chlorure cuivrique.

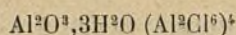
Les produits de cette réaction sont: de l'hydrogène, du cuivre et un oxychlorure d'aluminium dont la composition varie selon le degré de concentration de la solution cuivrique.

Ainsi en faisant réagir l'aluminium sur une solution de chlorure cuivrique contenant 30 pour cent de  $CuCl_2$ , on obtient un oxychlorure de la formule:



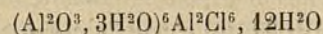
Si on fait au contraire réagir l'aluminium sur une solution de chlorure cuivrique à 8 pour cent, on a un oxychlorure de la formule:





Ces divers oxychlorures ne constituent pas à proprement parler des composés définis, mais plutôt des mélanges à proportions variables de chlorure et d'oxychlorure d'aluminium.

En faisant réagir à l'ébullition l'aluminium sur ces oxychlorures jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on obtient comme produit final un composé cristallisant en paillettes d'un blanc nacré et ayant pour composition :



La solution de cet oxychlorure possède, comme l'oxychlorure ferrique, la singulière propriété de précipiter par l'addition de l'acide sulfurique concentré ou de certains sels.

Il suffit en effet, d'une seule goutte d'acide sulfurique concentré pour déterminer un coagulum d'hydrate d'aluminium tellement abondant que tout le liquide se prend en masse.

L'hydrate d'aluminium ainsi obtenu, n'est pas du trihydrate d'aluminium ordinaire, mais bien du trihydrate appartenant à la modification  $\delta$  dont j'ai parlé au commencement de cette note.

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Recherche de l'huile de palme employée comme colorant dans les corps gras**, par MM. C. A. CRAMPTON et F. D. SIMONS (O., P. a. D. R. 1905, nos 45, 39).

La forte coloration naturelle de l'huile de palme, jointe à la difficulté de sa recherche lorsqu'elle est ajoutée en faible proportion aux corps gras, explique l'emploi qui en est fait, pour la coloration de l'oléomargarine. Dans la plupart des cas observés, l'huile de palme a été mélangée à l'huile de coton dans la proportion de 2 à 5 0/0 et c'est l'addition de ce mélange au corps gras qui se pratiquait ensuite.

Ces mélanges sont, selon les auteurs, vendus dans le commerce, sous le nom « d'huiles de beurre » et deux échantillons examinés, ont présenté les caractères suivants :

	N° 6685	N° 6732
Densité à 15°3 C.,	0,9119	0,9127
Indice de réfraction à 25° C.,	1,4701	1,4706
Indice d'iode,	107,8	110,3
Acides libres (cc. d'al-		

cali normal exigés par 100 gr. d'huile),

3,1

1,2

Coloration (tintomètre Lovibond, couche de 1 inch) :

Echelle de brasserie,	trop foncé	416
Echelle des huiles :		
Jaune,	280	72
Rouge,	32	24

La coloration intense des échantillons a fait présumer la présence d'une substance colorante, mais les essais effectués pour rechercher les produits habituellement employés, ont été négatifs. L'acidité élevée de l'échantillon, en notant 0,25 0/0 en acide oléo-palmitique est la limite maximum admise pour les huiles de coton comestibles, a fait supposer l'addition d'acides gras libres. Les auteurs ont traité 100 gr. d'huile par de l'éther de pétrole et ont agité la solution avec 50 cc. de solution alcaline, contenant 0,5 0/0 d'hydroxyde de potassium. La couche aqueuse, décantée a été acidulée légèrement par de l'acide chlorhydrique et les acides gras, séparés par un filtre.

Le point de fusion, l'indice de réfraction et l'indice d'iode des acides gras ont été déterminés :

	N° 6685	N° 6732
Point de fusion,	43°C	42°
Indice de réfraction à 25°C.,	1,4642	1,4664
Indice d'iode,	34,8	37,3

De ces données, il résulte, que des acides gras supérieurs sont en proportion notable en présence et qu'un corps gras à point de fusion beaucoup plus élevé a été ajouté à l'huile de coton. Le seul corps gras contenant beaucoup d'acides libres à haut point de fusion, en même temps que la coloration constatée est l'huile de palme qui a été introduite dans l'huile de coton dite : « Summer Yellow ». Semblables mélanges soumis aux essais comme ci-dessus, ont donné exactement les mêmes résultats.

En traitant ainsi des huiles de coton pures, on n'a pu séparer que fort peu d'acides libres et ces derniers étaient liquides. Un échantillon d'huile de graines (corn oil) soumis à un traitement d'oxydation en vue d'application à la peinture, a fourni une faible quantité d'acides gras libres, dont le point de fusion n'était toutefois que de 21°C. La conclusion naturelle qui résulte est que c'est bien l'huile de palme qui a été additionnée à l'huile de coton et l'estimation approximative a été de 2 0/0 dans le n° 6732 et 5 0/0 dans le n° 6685. Pour la recherche de l'huile de palme dans les oléomargarines, les méthodes ci-dessus n'étaient pas suffisantes, car en présence de la faible teneur (0,5 à 1 0/0), une distinction entre les acides gras libres du corps gras principal et de l'huile de palme n'était guère possible et il a fallu chercher des réactions chromatiques. Les deux méthodes suivantes ont été préconisées :

**Première méthode.** — Un réactif analogue à celui de Halphen pour la recherche de l'huile de résine dans les huiles minérales, a été utilisé.



On dissout 100 cc. de corps gras dans 300 cc. d'éther de pétrole, et l'agite avec 50 cc. de potasse à 0,5 0/0 de KOH. La couche aqueuse décantée et acidifiée par de l'acide chlorhydrique est épuisée par agitation avec 10 cc. de tétrachlorure de carbone. La couche de tétrachlorure est décantée et une partie est essayée ainsi qu'il suit : on introduit dans un creuset en porcelaine 2 cc. d'un mélange de 2 parties de tétrachlorure de carbone et de 1 partie de phénol existant, puis 5 gouttes d'acide bromhydrique de densité 1,49 et le mélange mélangé doucement. La présence d'huile de palme est caractérisée par une coloration vert bleuâtre.

**Deuxième méthode.** — Le réactif employé est analogue à celui de Liebermann-Storch pour les huiles de résine.

On agite 10 cc. du corps gras filtré et fondu avec un égal volume d'anhydride acétique (chimiquement pur et incolore), puis on ajoute 1 goutte d'acide sulfurique (densité : 1,53) et agite le mélange quelques secondes. S'il y a de l'huile de palme en présence, la couche inférieure, après séparation, sera colorée en bleu avec une nuance verdâtre.

Cette réaction appliquée à toutes les huiles comestibles, n'a pas donné de coloration semblable ; sauf l'huile de sésame et de moutarde pouvant amener une confusion avec l'huile de palme. Heureusement leur coloration est très faible et si leur présence était réelle, leur teneur serait assez élevée et elles seraient facilement caractérisables par des réactions individuelles : l'huile de sésame par la réaction du furfural et l'huile de moutarde par l'indice de réfraction élevé des acides gras séparés de la solution alcaline.

Les précautions suivantes doivent être observées dans ces essais :

- 1° Les réactifs doivent être chimiquement purs ;
- 2° Les échantillons examinés, fraîchement filtrés, à une température n'excédant pas 70° ;
- 3° Jusqu'à l'essai, les échantillons doivent être conservés dans un endroit frais et à l'abri de la chaleur ;
- 4° A noter que la coloration bleu-verdâtre est éphémère et se modifie au bout de quelques minutes ;
- 5° Pour confirmer la présence de l'huile de palme, déterminer l'indice de réfraction des acides gras séparés par la solution alcaline.

L'huile de palme blanchie ne donne pas ces réactions, d'où par conséquent à la coloration on a un constituant détruit par l'opération des blanchiments.

**Préparation électro-chimique de la pâte de bois,**  
par KITSEE (*Electrochemical and Metallurgical Industry*, 1905, nos 75, 75).

On emploie une chaudière analogue à celles employées actuellement pour le traitement par la chaux caustique ou le carbonate de soude. Les parois de la chaudière servent de cathodes. A l'intérieur est disposée une série de tuyaux raccordés, formant un espace tubulaire, dans lequel on introduit l'anode en platine ou en charbon, puis remplit

tout l'appareil de fibres ou de copeaux de bois à traiter et chauffe par circulation de vapeur. Il y a formation d'alcali dans le compartiment extérieur, qui enlève les matières résineuses ou intracellulaires du bois, pendant que le chlore dégagé dans le compartiment central est utilisé pour le blanchiment de la pâte de bois. Un appareil de 8 pieds de diamètre et 6 pieds de profondeur, exige un courant d'une densité de 100 ampères.

**Altération des tissus par l'acide sulfureux,** par A. BARILLÉ (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, 1903, 147).

L'altération des tissus désinfectés par l'acide sulfureux et la chaleur, doit être attribuée à l'acide sulfurique, qui agissant sur la cellulose, engendre l'hydrocellulose, puis successivement de la dextrine et du glucose, produits enlevés par des lavages successifs, ce qui détermine une diminution de poids.

Cette altération a surtout lieu dans le soufrage des toiles, lavées ensuite à l'eau de mer. Pour ces causes, il faut rejeter le traitement du lin et du coton par l'acide sulfureux et en cas d'emploi de cet agent, il est recommandé d'imprégner les tissus d'un sel à acide non corrosif et déplaçable par l'acide sulfurique, comme le carbonate de soude ou le borax, à raison de 50 grammes par kilogramme de tissus.

**Blanchiment de l'huile de lin pour la fabrication des vernis** (*Farb. Ztg.*, année X, n° 25).

**1° Blanchiment à l'acide sulfurique.** — L'huile de lin est introduite dans un bac revêtu de plomb et pourvu d'un agitateur, puis y introduit 3 à 5 0/0 d'acide sulfurique concentré et met l'agitateur en mouvement pendant 10 heures. Après ce traitement, on soumet l'huile, placée dans des récipients en verre à l'action de la lumière solaire, pendant 3 à 6 semaines, en ayant soin d'agiter les récipients, de temps en temps, pendant les 3 premières semaines. L'acide sulfurique détruit les substances organiques étrangères colorant l'huile, qui se réunissent au fond sous forme d'un dépôt noir. Après 6 semaines, on décante soigneusement l'huile du dépôt et lave l'huile avec de l'eau chaude pour enlever toute trace d'acide. L'huile désacidifiée est légèrement chauffée pour chasser toute trace d'humidité et puis filtrée sur de la sciure.

**2° Blanchiment au sulfate de fer.** — Se pratique comme la méthode à l'acide sulfurique avec cette différence, qu'on remplace l'acide par 10 à 12 0/0 de sulfate ferreux, dissous dans 25 litres d'eau. Les autres détails, comme plus haut.

**3° Blanchiment au permanganate de potassium et à l'acide chlorhydrique.** — On introduit 100 kilogrammes d'huile de lin dans un bac revêtu de plomb et y ajoute 3 0/0 de permanganate de potassium dissous dans environ 10 litres d'eau, mélange pendant 1 heure et abandonne au repos pendant 48 heures, en agitant que de temps en temps. Alors on ajoute, en agitant énergiquement, 6 0/0 d'acide



chlorhydrique à 20° B., brasse encore une heure et abandonne au repos pendant 24 heures, tout en agitant de temps en temps. Après, l'huile est introduite dans un grand bac en bois où on la lave, pour la désacidifier, avec de l'eau chaude. L'huile peut encore être passée au filtre-pressé, pour en réparer les impuretés mécaniques et mucilagineuses. Ce procédé est un peu plus coûteux que les deux précédents, mais il donne un produit presque incolore. Si on veut rendre l'huile plus siccative, on l'introduit dans une chaudière plate en fer et traite pendant 48 heures, par de l'air chaud de 30° à 50° C.

4° *Blanchiment à l'acide chlorhydrique et au peroxyde de manganèse.* — On introduit 200 kil. d'huile de lin brute dans un bac revêtu de plomb et en agitant énergiquement ajoute 25 kil. d'acide chlorhydrique, agite pendant 1 heure et introduit 2 kil. 500 de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. La décoloration se produit par le chlore qui prend naissance. On agite pendant 4 à 5 heures, laisse reposer 48 heures et lave l'huile avec de l'eau chaude.

5° *Blanchiment à l'acide chlorhydrique, peroxyde de manganèse et bichromate de potassium.* — Ce procédé est appliqué comme le précédent, sauf, qu'avant l'introduction du peroxyde de manganèse, on ajoute 10 kil. de bichromate de potassium, dissous dans environ 25 litres d'eau. Tandis que dans le procédé précédent le chlore était le seul agent actif, ici intervient en plus l'acide chromique.

Il y a encore de nombreuses méthodes proposées pour le blanchiment de l'huile de lin, mais celles ci-dessus sont les plus employées et avec les soins nécessaires, elles fournissent un produit presque blanc-eau.

**Nouvelle méthode d'analyse des perchlorates,**  
par M. DITTRICH et H. BOLLENBACH (*D. Chem. Ges. Ber.*, 1905, 751).

Les auteurs réduisent les perchlorates à l'aide de nitrite de potassium ou de sodium, suivant la réaction :  $\text{KClO}_4 + 4\text{K}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{KA}_2\text{O}_3$ . On introduit dans un creuset, en platine ou en nickel, pas trop petit, une couche de nitrite de sodium pur, exempt de chlore et pulvérisé et par-dessus la substance à analyser, en évitant qu'il ne se dépose point de cette dernière après les parois du creuset, afin d'éviter les petites explosions qui entraînent des pertes. On recouvre le tout de nitrite et chauffe le creuset avec précaution. Lorsque tout est fondu, on maintient la masse à l'état de fusion tranquille pendant une demi-heure et épuise ensuite par de l'eau chaude. Après addition de nitrate d'argent, acidification par de l'acide nitrique, expulsion des vapeurs nitreuses, on pèse le chlorure d'argent obtenu d'après les procédés habituels.

**Détermination directe de la glycérine,** par A. A. SHUKOFF et P. J. SCHESTAKOFF (*Ztschr. Ang. Chem.*, 1905, 294).

On mélange la glycérine ou le liquide glycérineux à essayer, avec du sulfate de sodium obtenu anhydre par calcination et pulvérisé et épuise ce mélange dans un appareil de Soxhlet par de l'acétone anhydrique qui dissout

toute la glycérine. Après distillation de l'acétone, on pèse la glycérine résiduelle. L'appareil employé était entièrement en verre, car l'acétone attaque le caoutchouc et le liège. Les résultats sont exacts.

**Eclairage à incandescence au pétrole,** par M. GLASENAPP (*Rig. Ind. Ztg.*, 1903, 27).

Le premier bec à incandescence au pétrole, applicable pratiquement, a été celui de Pittner, dont la construction est considérée par l'auteur comme la meilleure. En présence du bas prix du kérosène, l'éclairage à l'incandescence au pétrole est certainement le plus économique, lorsqu'il s'agit d'un grand pouvoir éclairant. En se basant sur les prix de la place de Riga, à pouvoir éclairant égal, l'éclairage à l'incandescence au pétrole, est 7 à 8 fois plus économique que l'éclairage à l'incandescence au gaz et 1,3 à 1,5 plus économique que l'éclairage à l'arc et l'incandescence au gaz, sans air comprimé.

A consommation égale, l'incandescence au pétrole donne un pouvoir éclairant 2 fois 1/2 plus grand que les becs ordinaires.

La fragilité des manchons constitue un obstacle à la propagation de l'éclairage à l'incandescence au pétrole; de plus, les prix élevés, absolument anormaux de ces becs est un autre obstacle. Tel est le cas des becs de Pittner, Lennes et Stobwasser, différant entre eux par le mode de suspension du manchon.

Il faut également attirer l'attention sur l'importance d'une construction irréprochable et d'un entretien méticuleux, sans lesquels les brûleurs ne peuvent bien fonctionner. Le petit panier perforé, disposé dans le brûleur, doit être bien cintré, par rapport à la mèche. Si par hasard ce panier central n'était point rentré à fond et se trouvait un peu de travers, le manchon n'est incandescent que d'un côté. La surface de la mèche doit être parfaitement plane et unie. La mèche ne doit jamais être coupée, mais simplement essuyée, afin d'éviter les filaments. Comme le bec s'échauffant, l'admission du pétrole croît et en conséquence la flamme, afin d'éviter la formation de fumée, il faut au début, ne pas provoquer l'incandescence complète. Le régime constant ne s'établit qu'au bout de 15 à 30 minutes. La déformation du manchon peut provoquer un éclairage défectueux et la formation de noir de fumée. On peut éviter cette déformation du manchon, en le chauffant, après flambage du collodion pendant 15 à 20 minutes à une faible incandescence, puis pendant 10 minutes en pleine incandescence. Par ce mode opératoire, le manchon conserve mieux sa forme. Comme manchons, chaque bec en consomme par an de 2 1/2 à 3 roubles (1 rouble = 2 fr. 70 environ); la durée de chaque manchon est de 5 à 6 semaines, et même 3 mois, avec les soins nécessaires. L'auteur conclut que pour la vulgarisation de l'incandescence au pétrole, il faudrait :

1° Abaisser les prix des becs et des manchons;

2° Fabriquer des manchons plus résistants;

3° Fabriquer des becs plus petits, pour lampes transportables et à pouvoir éclairant moindre.



## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>349.352. — **Récupération et distillation de la glycérine des lessives résiduelles des savonneries.**

PAR M. WILLIAM GARRIGUES

La présente invention a trait à un nouveau procédé de récupération de la glycérine des lessives résiduelles des savonneries, et particulièrement à un procédé d'élimination des acides gras solubles et volatils, de la matière première, de façon à éviter que la glycérine en soit contaminée. L'invention consiste, en outre, en un nouveau procédé de distillation de la glycérine, par l'application duquel on économise le calorique.

La matière première dont on récupère la glycérine est la lessive résiduelle des savonneries. Lorsque la solution est grenée avec du sel, le savon se forme au haut de la cuve pendant que la lessive résiduelle se dépose au fond. Cette dernière est essentiellement composée d'eau de glycérine, des sels employés pour grener le savon, de sulfate de soude, de carbonate de soude, de l'excès d'oxyde de sodium hydraté employé dans le procédé, d'un peu de savon et de sels alcalins des acides gras solubles et volatils, ces derniers étant présents en certaines proportions dans toutes les graisses animales et végétales.

On sait que l'on fabrique ordinairement le savon avec des graisses et des alcalis caustiques. Les graisses sont les tri-glycérides des acides gras et lorsqu'on les traite avec des alcalis caustiques, les sels alcalins des acides gras, ou les savons, se forment pendant que la glycérine, rendue libre, se dépose au fond avec d'autres éléments constitutifs de la lessive résiduelle. Comme ces graisses sont les tri-glycérides, il est évident qu'on trouve de très grandes quantités de glycérine dans la lessive, qui sont commercialement recouvrées.

L'invention a pour objet un procédé perfectionné

(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.

de récupération de la glycérine de cette vessie, à l'état relativement pur. A cet effet, on élimine tous les acides gras et l'on rend la solution restante alcaline, avant la distillation.

Pour effectuer ce procédé on opère de la manière suivante :

On neutralise d'abord le carbonate de soude et l'oxyde de sodium hydraté contenus dans la lessive résiduelle à l'aide d'un acide minéral, de préférence l'acide sulfurique. Les acides gras insolubles sont alors en solution sous forme de sels alcalins ; ils sont précipités par double décomposition avec une solution d'un sel métallique qui produit des combinés insolubles. On emploie de préférence du sulfate d'alumine, de façon qu'il se forme un sel d'alumine insoluble de l'acide gras, ou ce que l'on peut appeler du savon d'alumine insoluble. On sépare ensuite le précipité et le liquide restant par filtration.

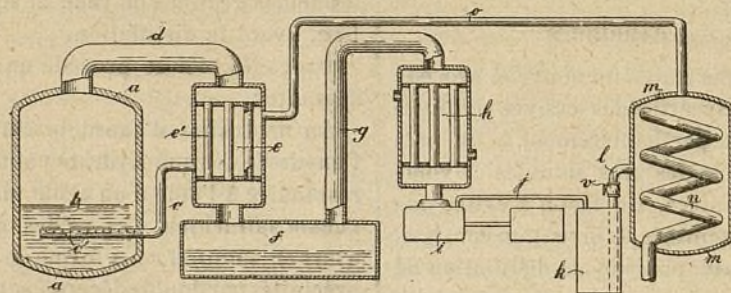
Les acides gras solubles restent en solution comme sels alcalins et passent dans le filtré. Après avoir ainsi séparé les acides gras insolubles, on réduit le filtré par évaporation, de préférence dans le vide, jusqu'à ce que le liquide restant contienne de 25 à 40 p. 100 de glycérine ; pendant cette opération, huit dixièmes environ de tout le sulfate de soude et le chlorure de sodium dissous se séparent par cristallisation, le liquide qui reste étant séparé des sels cristallisés par filtration ou par la force centrifuge. On ajoute alors du chlorure de baryum de sorte qu'il se précipite du sulfate de baryte par double décomposition avec les sulfates encore présents dans le liquide à cette période du procédé. Le chlorure de baryum produit en outre un précipité de savons de baryum de tous acides gras insolubles qui peuvent encore être présents dans le liquide sous forme de savons alcalins solubles.

On ajoute alors assez d'acide sulfurique ou tout autre acide minéral au liquide pour se combiner à la majeure partie ou à la totalité de l'alcali en combinaison avec les acides gras volatils. Ces derniers acides sont mis ainsi en liberté. Une partie des acides



gras volatils devient insoluble par ce traitement, ce qui est dû à la concentration actuelle du liquide comparativement à la lessive résiduaire primitive. Ces acides gras précipités sont enveloppés par le sulfate de baryte formé dans le liquide, ce qui facilite la filtration du liquide qui suit maintenant, par laquelle le liquide et le précipité sont séparés. Ainsi qu'il a été décrit, on n'ajoute l'acide sulfurique qu'après que le sulfate de baryte a été produit dans le liquide, et, en pratique, l'acide gras volatil présent n'est pas suffisant pour décomposer les savons de baryum déjà précipités.

Le liquide restant est soumis à une nouvelle évaporation, de préférence dans le vide, que l'on prolonge jusqu'à ce que le liquide contienne de 70 à 90 p. 100 de glycérine. Pendant cette opération, il s'opère de nouveau une cristallisation du chlorure de sodium et du sulfate de soude, et en même temps la majeure partie des acides gras volatils est entraînée avec les vapeurs aqueuses ; de cette manière la plus grande partie des acides gras volatils est éliminée avant la distillation. On entend par le terme « acides gras volatils » appliqué ici, tel qu'il est usité par les chimistes, des acides gras qui se vaporisent avec



des vapeurs aqueuses à une température n'excédant pas 100° C. (Ceux-ci comprennent les acides acétique, butyrique, caprilque, etc.).

A mesure que la glycérine se concentre davantage dans le liquide restant par l'évaporation, il s'opère une combinaison entre une petite quantité de glycérine et une partie des acides gras volatils qui restent, et il se forme, par suite, des glycérides, non volatils, de ces acides, qui sont probablement identiques aux glycérides contenus dans les graisses primitives dont ils ont été extraits pendant le procédé de fabrication du savon. Il n'est donc pas possible d'éliminer tous les acides gras volatils présents, pendant une seule évaporation.

L'opération suivante du procédé consiste à séparer la glycérine par distillation. A la haute température, nécessaire pour l'effectuer, les glycérides des acides gras volatils contenus dans le liquide seraient de nouveau décomposés en acides gras, libres, et en glycérine.

Tous deux se distilleraient et quelques glycérides se distilleraient aussi, restant intacts. Pour éviter que le produit distillé soit contaminé par les acides ou les glycérides, qui ont tous deux des inconvénients, on ajoute au contenu de l'alambic une quantité suffisante de carbonate alcalin, d'alcali caustique ou de terre alcaline, de préférence du carbonate de soude, qui se combine avec tous les acides gras présents, soit à l'état libre ou en combinaison comme glycé-

rides. La glycérine brute est alors prête pour être distillée par le nouveau procédé qui sera décrit plus loin. La glycérine part et les acides gras sont presque tous retenus dans l'alambic avec quelques sels qui restent, et cela parce que les acides gras sont combinés par l'alcali et sont probablement maintenant dans leur état primitif, — celui dans lequel ils existaient dans la lessive résiduaire. On continue l'opération jusqu'à ce que toute la glycérine ait été distillée, le résidu de l'alambic se composant essentiellement de sulfate de soude et chlorure de sodium, des sels alcalins des acides gras qui viennent d'être mentionnés et d'un peu de matière colorante provenant des graisses avec une petite quantité de glycérine. Ce résidu est en si petite quantité qu'on peut le rejeter, ou si l'on juge à propos de conserver les sels et la petite quantité de glycérine, on peut l'ajouter à une nouvelle masse de lessive résiduaire et l'utiliser à nouveau dans le procédé.

Les acides gras combinés avec l'alcali et en solution avec des sels alcalins, au lieu d'être séparés à l'aide de sulfate d'alumine, peuvent aussi être rendus insolubles par l'addition d'une quantité suffisante d'acide minéral de façon qu'ils soient mis en liberté, ce qui épargnerait la peine et la dépense de former du savon d'alumine ; mais malheureusement les acides gras libres présentent une difficulté, mécaniquement parlant, pendant la filtration parce qu'ils sont visqueux et arrivent bientôt à boucher les



pores de l'agent filtrant. Pour cette raison, il est préférable de former un sel insoluble parce que cela permet une filtration plus rapide.

Au lieu de produire du sulfate de baryte dans le liquide par une addition de chlorure de baryum dans le but d'envelopper les acides gras ainsi qu'il est décrit plus haut, on peut ajouter directement un peu de substance insoluble et indifférente, comme, par exemple, du sulfate de baryte tel qu'on le trouve dans le commerce. On recouvre ainsi également d'une enveloppe granulaire les acides gras qui sont précipités par l'acide minéral qui suit. C'est ce que l'on ferait pour faciliter la filtration suivante de façon à empêcher toute obstruction des pores de l'agent filtrant.

Toutefois, le chlorure de baryum a l'avantage de former les savons susmentionnés par double décomposition avec tous savons alcalins d'acide gras insolubles qui seraient encore présents, si ceux-ci n'ont pas été décomposés complètement dans les premières opérations du procédé par suite de l'emploi d'une quantité insuffisante de sulfate d'alumine ou d'acides minéraux dans le premier traitement de la lessive.

Théoriquement parlant, on peut éliminer les acides gras volatils si, dans le premier traitement, on rend la lessive résiduaire acide à un point tel que ces acides soient mis en liberté, au lieu de le faire plus tard dans le liquide en partie concentré. Ceux-ci s'en iraient alors avec la vapeur d'eau pendant l'évaporation ultérieure du liquide. Ce moyen a l'inconvénient, physiquement parlant, que le liquide dilué écumerait fortement pendant l'évaporation s'il contient des acides gras volatils. Toutefois, ceci n'a pas lieu si l'état d'acidité du liquide est produit après qu'il devient plus visqueux par suite d'une plus grande proportion de glycérine qu'il contiendrait après concentration. En outre, la masse de liquide dilué à traiter serait si grande qu'il ne serait pas facile d'avoir les états voulus, qu'il est aisé d'obtenir lorsqu'il y a à traiter une petite quantité de liquide plus concentré. Outre cela, les lessives résiduaires contiennent un peu d'acides gras qui sont peu solubles dans l'eau, mais pas facilement volatils avec de la vapeur d'eau. Si le liquide dilué est acidifié, ces acides gras passent dans le filtré en raison de la quantité d'eau relativement grande présente dans la lessive diluée. Si, au contraire, un petit volume de liquide concentré est acidifié, ces acides sont en grande partie précipités et éliminés dans la seconde filtration. Le chlorure de baryum est ajouté

en partie dans le but d'envelopper ces acides gras de sulfate de baryte. Ces acides gras libres sont moins solubles dans l'eau que leurs sels de baryte.

On sait que le traitement des lessives résiduaires avec l'acide sulfurique et le sulfate d'alumine ou le chlorure de baryum a été effectué depuis longtemps. De même, la méthode pour faire bouillir le liquide en présence d'une quantité suffisante d'acide sulfurique pour déplacer les acides gras volatils de leur combinaison avec l'alcali est bien connue, outre qu'elle est tout indiquée. Le procédé qui fait l'objet de la présente invention consiste dans l'ordre successif des diverses opérations, certaines concentrations et l'addition d'alcali avant la distillation, grâce auxquelles on arrive à de meilleurs résultats que ceux qu'il a été possible d'obtenir jusqu'ici.

Auparavant, la méthode ordinairement adoptée consistait à précipiter les acides volatils gras de leurs combinaisons alcalines dans la lessive résiduaire avec le sulfate d'alumine ou le chlorure de baryum ; ensuite on neutralisait à peu près le liquide avec l'acide sulfurique le laissant un peu alcalin, après quoi on évaporait jusqu'à ce que le liquide contienne plus de 70 p. 100 de glycérine. Après séparation du chlorure de sodium et du sulfate de soude on distillait le liquide. Comme l'opération était effectuée avec un liquide alcalin dès le commencement, il est évident que les acides gras volatils provenant des graisses employées au début pour produire la lessive résiduaire étaient encore presque tous retenus. Après distillation, le résidu, consistant dans les sels acides volatils, etc., était rejeté ou était chauffé au point d'ébullition avec assez d'acide sulfurique pour mettre en liberté les acides gras volatils qui étaient ensuite expulsés avec la vapeur d'eau.

Il est à remarquer que par le procédé actuel on élimine dans une grande mesure les acides gras volatils avant que le liquide ne soit distillé. Ainsi, on a dans l'alambic une très petite quantité d'acides gras volatils comparativement à la quantité de glycérine présente. Comme ces acides sont en partie distillés avec la glycérine, même d'un liquide alcalin, et comme plus la quantité dans l'alambic est grande plus il en est distillé, il est évident que, par le procédé actuel, on réduit dans une grande mesure la quantité d'acides trouvée dans la glycérine distillée. Des expériences faites avec ceux-ci prouvent d'ailleurs que tel est le cas.

Outre cet avantage, par le procédé actuel on augmente le rendement d'un appareil distillatoire donné.



La rapidité de la distillation est sensiblement retardée par la présence des sels alcalins d'acides gras volatils dans le liquide à distiller.

En outre, il est impossible de séparer complètement la glycérine des sels alcalins d'acides gras volatils. Quelques-uns des acides gras passent dans le produit distillé, et, d'un autre côté, un peu de glycérine est retenue par les sels dans le résidu. La glycérine ainsi retenue augmente mathématiquement en proportion de la quantité de sels d'acides gras volatils dans l'alambic. En éliminant les acides gras volatils presque entièrement dans le nouveau procédé avant la distillation de la glycérine, on produit un résidu si faible en sels d'acides gras volatils que la glycérine retenue par ceux-ci est insignifiante et le résidu peut être rejeté économiquement. Les résidus résultant des anciennes méthodes contenaient tellement de glycérine qu'on ne pouvait pas les rejeter économiquement, et il fallait en récupérer la glycérine par acidification et ébullition. Dans certains cas, le résidu contenait 50 p. 100 de glycérine que l'on ne pouvait pas séparer par distillation, tandis que par le procédé actuel on arrive à distiller toute la glycérine.

Il y a aussi dans le commerce des résidus provenant de l'évaporation des lessives de savon dont les chlorures et sulfates ont été en grande partie séparés. On peut les traiter également par ce procédé-ci. Dans ce cas, on ajoute d'abord de l'eau au liquide et l'on traite ensuite le liquide dilué ainsi obtenu avec de l'acide ou du chlorure de baryum et de l'acide. On sépare le précipité ainsi formé du liquide restant, on fait évaporer l'eau et les acides volatils, on rend le résidu alcalins ainsi qu'il est décrit plus haut et l'on sépare la glycérine par distillation.

On opère la distillation au moyen de la vapeur d'eau ou de vapeurs aqueuses injectées dans le liquide concentré dans un vide partiel, le point d'ébullition de la glycérine étant abaissé suivant le degré de vide. On fait ceci parce que la glycérine est rangée dans une classe de liquides qui ont une tendance à se décomposer partiellement lorsqu'ils sont distillés à la haute température nécessaire pour effectuer l'opération à la pression atmosphérique.

Le procédé de distillation de la glycérine a pour objet d'économiser le calorique en utilisant le calorique des vapeurs de la glycérine distillante pour surchauffer la vapeur d'eau destinée à être injectée. Ces vapeurs proviennent de la vapeur condensée qui a été injectée dans le liquide distillant dans le procédé de distillation. L'utilisation de ces vapeurs

dans le procédé de distillation en est un point caractéristique. On économise ainsi la vapeur d'une chaudière qu'on employait dans les anciens procédés, et en surchauffant ces vapeurs par les vapeurs chaudes de la glycérine distillante, on économise le calorique emprunté à une source extérieure convenable.

Le procédé peut être effectué à l'aide de tout appareil convenable.

Le dessin annexé représente en diagramme les parties essentielles d'un appareil approprié à cet effet.

*a* est l'alambic contenant la glycérine brute, qui, si c'est nécessaire, peut être amenée automatiquement dans l'alambic. Ce dernier peut être chauffé par tout moyen convenable, tel qu'un serpentín à vapeur plongé dans la glycérine, ou par toute source de chaleur extérieure convenable (non représentés sur le dessin). Un tuyau *c* pour introduire la vapeur surchauffée dans l'alambic, pénètre dans celui-ci, et, ainsi qu'il est montré, il est pourvu de perforations *c'*. Au sommet de l'alambic se trouve un col d'oie *d* qui communique avec le surchauffeur et le condenseur *e* dans lequel la glycérine distillée est condensée. Le condenseur communique en bas avec le récipient à glycérine *h* dans lequel est condensée la vapeur d'eau qui passe au travers avec un peu de vapeurs de la glycérine distillante. Ce condenseur est en communication avec une pompe à vide *i*. L'orifice d'écoulement de la pompe communique au moyen d'un tuyau *j* avec un réservoir à sommet ouvert *k* d'où un tuyau *l* muni d'une soupape régulatrice *v* débouche dans l'évaporation *m*. Dans ce dernier se trouve un serpentín *n* qui peut être chauffé par la vapeur évacuée de la pompe à vide. Au sommet de l'évaporateur un tuyau *o* conduit au surchauffeur *e*. Sur la partie inférieure, de l'autre côté de ce surchauffeur, est fixé le tuyau *c* qui distribue la vapeur surchauffée dans l'alambic. D'après ce qui précède, on voit que la vapeur circule continuellement dans l'appareil, rendant ainsi le procédé continu.

Lorsqu'il s'agit de distiller et de raffiner la glycérine brute, celle-ci est amenée automatiquement dans l'alambic que l'on chauffe ensuite. On fait alors le vide dans l'appareil tout entier au moyen de la pompe. L'évaporateur *m* contient de l'eau pour commencer l'opération, mais on le remplit plus tard avec de l'eau douce, ainsi dite, qui provient d'une distillation antérieure, et qui est le nom que l'on donne ordinairement à la solution de glycérine diluée dans l'eau qui est obtenue du condenseur à sur-



face. On chauffe l'eau douce dans l'évaporateur par tout moyen convenable, — de préférence à l'aide d'un serpentín submergé *n* à travers lequel circule la vapeur évacuée de la pompe à vide. Sous la pression réduite existant dans l'appareil par le fonctionnement de la pompe à vide, l'eau douce dans l'évaporateur bout facilement et la vapeur sort par le tuyau *o* pour se rendre dans le surchauffeur et condenseur *e*. Ici elle passe autour des tuyaux chauds *e* du condenseur et est surchauffée par la glycérine chaude et les vapeurs aqueuses qui les traversent. De ce surchauffeur et condenseur *e* la vapeur surchauffée passe par le tuyau *c* dans l'alambic et est injectée, dans la glycérine brute à travers les perforations *c'*. La vapeur ainsi injectée fait distiller la glycérine chaude à travers le col d'oïe. La vapeur de glycérine mélangée avec la vapeur d'eau descend alors à travers les tubes *e'* du condenseur situés dans le surchauffeur. — Les vapeurs aqueuses provenant de l'eau douce contenue dans l'évaporateur passent simultanément autour de ces tubes où elles sont surchauffées de sorte que la température des vapeurs chaudes de condensation est réduite, et la glycérine condensée, qui descend alors dans le récipient *f* y est recueillie. Comme la vapeur provenant de l'eau douce est de la vapeur saturée et est produite dans un vide partiel, sa température est de beaucoup inférieure à 100° C. Toutefois, les vapeurs provenant de l'alambic ont une température d'environ 163° C, la chaleur de l'alambic étant réglée de façon à maintenir la température des vapeurs aqueuses à 163° C. environ. Il y a donc une grande différence de température entre la glycérine mélangée et les vapeurs aqueuses arrivant de l'alambic et la vapeur d'eau arrivant de l'évaporateur d'eau douce. Il est évident que les vapeurs d'eau douce deviennent surchauffées en passant autour des tuyaux *e* dans le surchauffeur et condenseur. *e* Le passage pour la vapeur arrivant de l'évaporateur, par le surchauffeur *e* et les perforations dans le tuyau ou serpentín *c*, doit avoir une grandeur suffisante pour permettre de maintenir le même vide dans l'évaporateur et l'alambic.

Le calorique des vapeurs provenant de l'alambic est absorbé dans le surchauffeur par les vapeurs aqueuses provenant de l'évaporateur, ce qui a pour effet de condenser la majeure partie de la glycérine contenue dans les tubes *e'* du condenseur, d'où elle descend dans le récipient *f*, qui peut être un simple réservoir. La glycérine obtenue ici est un produit fini. Toutefois, la vapeur d'eau qui est entraînée avec la

vapeur de glycérine, ne se condense pas dans les tubes *e'* du surchauffeur ; elle passe par le tube *q* dans le condenseur à surface *h*, qui est refroidi extérieurement par de l'eau comme à l'ordinaire. Dans les tubes du condenseur à surface, toute la vapeur est condensée avec un peu de vapeur de glycérine entraînées avec elle. Ce liquide est appelé, techniquement parlant, de l'eau douce. Du condenseur à surface, l'eau douce descend dans la pompe à vide, par laquelle est retirée et envoyée dans le réservoir à sommet ouvert à travers le tuyau *j*. De là, l'eau douce remonte dans l'évaporateur en raison de la diminution de pression, dans le système, au moyen de l'évacuation. Les vapeurs aqueuses arrivent de nouveau de l'évaporateur et circulent à nouveau à travers le système, de sorte que l'on produit ainsi une circulation continue et l'on obtient un procédé continu. La petite quantité de glycérine entraînée avec la vapeur d'eau s'accumule graduellement dans l'évaporateur d'eau douce *m*. Lorsque l'accumulation est suffisante pour la justifier, on ferme la soupape *v* interceptant l'arrivée d'eau douce dans l'évaporateur jusqu'à ce que l'eau qui y est contenue ait été évaporée de la glycérine. La glycérine restant dans l'évaporateur est alors enlevée et constitue un produit fini, où elle peut être épurée d'avantage par une nouvelle distillation.

En utilisant les vapeurs aqueuses provenant de l'évaporateur et en les surchauffant au moyen des vapeurs chaudes de la glycérine distillante, et en injectant ces vapeurs surchauffées dans la glycérine brute ainsi qu'il a été décrit, on réalise une grande économie et en même temps on obtient un procédé continu.

D'après ce qui précède, on comprendra aisément que de la glycérine brute produite ou obtenue autrement que par procédé décrit ici peut certainement être distillée d'après cette méthode-ci. De même la vapeur d'eau peut être produite de tous autres liquides que l'eau douce, de la manière décrite, en vue de l'injecter dans la glycérine.

#### 349.527. — Procédé et appareil pour l'extraction de jus, de latex et de tous liquides s'obtenant d'arbres ou de plantes quelconques et spécialement de celles qui produisent le caoutchouc et la gutta-percha.

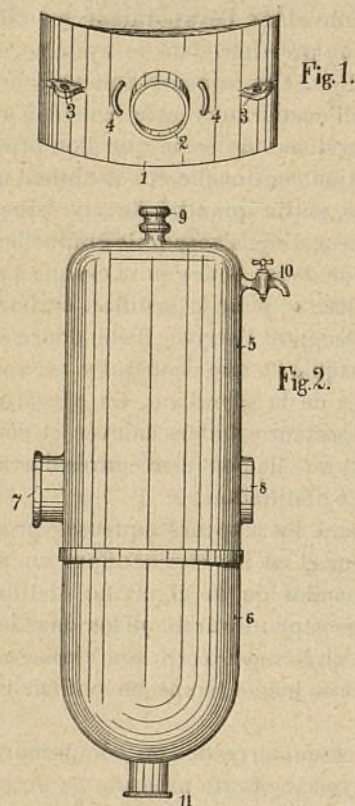
Par MM. C. GIOVETTI, GRUNDLER et HABERER.

L'objet de la présente invention est un nouveau



procédé pour l'extraction de jus, de latex et de tous liquides d'arbres ou de plantes quelconques, et spécialement de celles qui produisent le caoutchouc et la gutta-percha, ledit procédé étant exécuté au moyen d'un appareil à vide.

Lorsqu'on saigne des plantes à caoutchouc ou autres, l'écoulement du latex ou de la sève s'arrête dans un temps relativement court par suite de la coagulation de la sève qui ferme ainsi l'incision pratiquée dans la plante.



La coagulation est produite par l'influence de l'air ambiant.

Suivant le procédé de cette invention l'écoulement de la sève s'opère d'une façon ininterrompue dans un appareil dans lequel on a fait préalablement le vide plus ou moins complet, de sorte que l'inconvénient de la coagulation soit parfaitement supprimé.

Le dessin annexé donne à titre d'exemple une forme d'exécution du dispositif employé dans l'exécution du nouveau procédé.

Fig. 1 est une vue en perspective de l'applique destinée à être serrée sur l'arbre à saigner et à recevoir l'appareil à vide.

Fig. 2 est une élévation de l'appareil ou réservoir à vide.

L'applique 1 est en métal, bois ou toute autre matière appropriée, et de forme courbe de façon à épouser la courbure de l'arbre. Elle possède une ouverture centrale à bride circulaire 2, à travers laquelle on pratique l'incision avant l'application du réservoir. Cette application 1 est munie de pattes 3, auxquelles se fixent les attaches (non représentées) servant à serrer l'applique sur l'arbre, ainsi que de boucles 4 auxquelles sont reliées les attaches de l'appareil à vide.

Celui-ci est en métal, verre ou autre matière appropriée, et muni ou non d'une chambre à air 5 qui surmonte le réservoir en verre 6 proprement dit, et porte un raccord 7 qui s'adapte sur la bride 2 de l'applique, un bossage 8 sur lequel se vissent les attaches métalliques de l'appareil, une soupape 9 servant à faire le vide à l'intérieur de l'appareil, ainsi qu'un robinet 10 permettant l'entrée de l'air dans l'appareil pour l'évacuation du liquide récolté par l'ajutage 11 du réservoir 6.

Après que l'applique 1 est serrée sans jeu contre l'arbre à saigner, on pratique une incision à travers l'ouverture centrale de l'applique et on y fixe hermétiquement l'appareil 5, 6 dans lequel on fait le vide plus ou moins complet.

L'appareil 5, 6 exclut l'air ambiant et reçoit la sève dans son réservoir, de façon que l'écoulement naturel soit accéléré par l'aspiration propre dudit appareil, et se continue tant qu'il y a de la sève dans la nervure incisée.

Ce nouveau procédé d'extraction présente l'avantage de nécessiter moins d'incisions dans les arbres, de sorte que ceux-ci soient moins endommagés ; les incisions faites se referment facilement ; l'écoulement de la sève est hautement augmenté, aucune perte de sève n'est possible. Dans le cas d'une saignée d'arbre à caoutchouc, le procédé et l'appareil pour son exécution permettent d'obtenir un caoutchouc de meilleure qualité, attendu que le latex reste parfaitement pur sans mélange de matières étrangères.

L'appareil est en outre d'une manipulation simple, rapide et méthodique, ce qui assure un travail individuel plus efficace. Enfin, grâce au nouveau procédé de cette invention, les arbres à caoutchouc pourront être exploités (saignés) plus tôt que par les méthodes ordinaires.



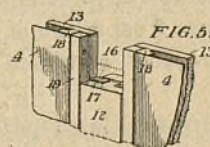
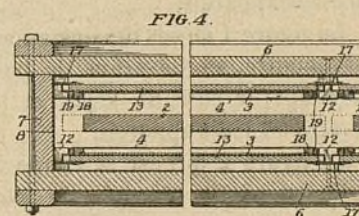
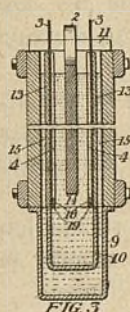
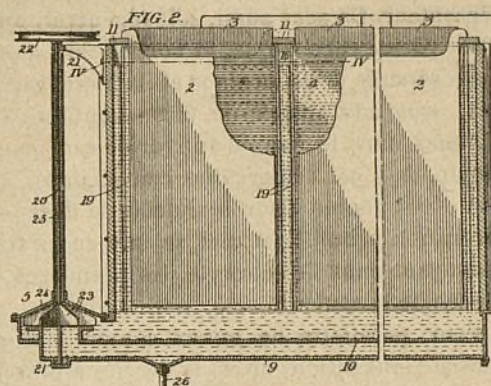
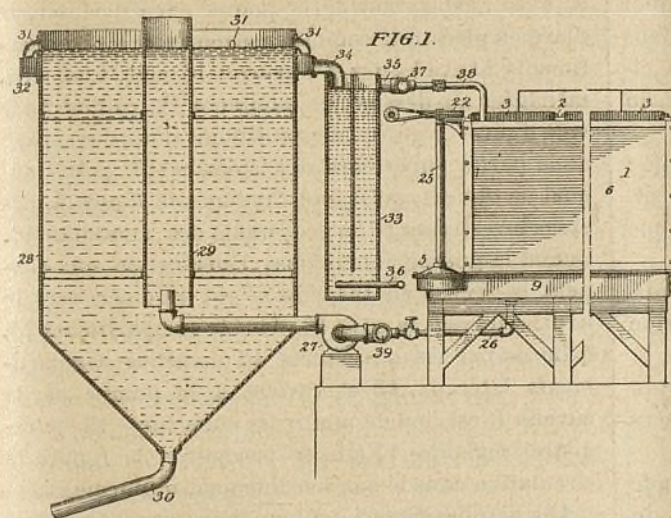
# 349.001. — Procédé et appareil pour la fabrication de la céruse par voie électrolytique.

Par M. CLINTON TOWNSEND

L'invention qui a trait à la fabrication des couleurs a pour objet un procédé de fabrication de la céruse ainsi qu'un appareil permettant de réaliser cette fabrication. Ce procédé consiste à employer, concurremment avec un électrolyte approprié, tel que celui qui sera indiqué ci-après, une anode en plomb et une cathode quelconque, mais, de préférence en plomb, en fer ou en cuivre, et à intercaler entre ces électrodes une membrane susceptible d'empêcher sensiblement l'arrivée à la cathode des composés du plomb qui peuvent se trouver dans l'électrolyte entourant l'anode. Le catholyte, ou por-

cette première raison d'éviter la formation dudit dépôt, il en est encore une autre, c'est qu'elle entraîne une perte de courant. Le présent procédé supprime précisément la formation du dépôt de plomb spongieux.

Pour obtenir la céruse par voie électrolytique, on



tion de l'électrolyte où baigne la n'est, de cathode, préférence, dans le présent procédé, soumis ni à une circulation, ni à une carbonatation, ni à aucun autre traitement, tandis que l'anolyte, ou portion de l'électrolyte où baigne l'anode est, de préférence aussi, soumis à une circulation et à une régénération, soit continue, soit intermittente, par addition d'anhydride carbonique.

La mise en pratique des procédés ordinaires de fabrication de la céruse par voie électrolytique présente de sérieuses difficultés ; celles-ci sont dues surtout à la tendance qu'a le plomb provenant de la dissolution de l'anode à se déposer sur la cathode sous la forme d'une masse spongieuse adhérent plus ou moins fortement, qu'il faut enlever de temps en temps pour empêcher qu'il ne s'en détache des parcelles qui viendraient souiller le produit. En dehors de

se servait, jusqu'ici, d'un bac dans lequel l'anode et la cathode se trouvaient séparées par un diaphragme et on utilisait toujours l'électrolyte de la cathode à la production directe de la couleur, ce qu'on faisait soit en ajoutant cet électrolyte à la solution de l'anode, en vue d'avoir un précipité d'oxyde de plomb hydraté qu'on carbonatait ensuite soit en commençant par carbonater ledit électrolyte et en l'ajoutant à cet état à la solution de l'anode, en vue d'en précipiter du carbonate de plomb. Dans l'un et l'autre de ces deux cas, l'anolyte consistait en une solution renfermant un sel de plomb et dont le plomb était séparé par addition de la solution de la cathode.

Le présent procédé diffère de ceux qui viennent d'être rappelés, par ce fait que le catholyte n'y semble prendre aucune part à la réaction ; celle-ci est



entièrement limitée à la région de l'anode ; en outre, l'anolyte n'y renferme pas quantité appréciable de plomb en solution dans l'anolyte. La couleur se forme dans le bac, dans le compartiment de l'anode et elle est, de préférence, continuellement séparée de l'anolyte, cela, au moyen soit d'un filtre approprié, soit d'une cuve de dépôt, soit d'un autre séparateur. On peut aussi, soit régénérer, au moyen d'anhydride carbonique, la portion de l'anolyte qui a été séparée de la couleur et la renvoyer dans le bac, soit additionner de façon continue l'anolyte contenu dans le bac, d'anhydride carbonique. On ajoute, de plus, à intervalles convenables, la quantité d'eau voulue pour maintenir le degré de concentration primitif, et ceci se fait en pratique, en renvoyant dans l'électrolyte, les premières eaux de lavage de la couleur.

Pour permettre de mieux comprendre en quoi consiste l'invention, on va la décrire à présent dans ses détails ; on s'aidera pour cela des dessins ci-annexés qui représentent un mode d'exécution du présent appareil.

La figure 1 de ces dessins en est la vue générale ; elle montre, en élévation, le bac électrolytique et, en coupe, la cuve de dépôt et le carbonateur que comprend ledit appareil.

La figure 2 qui est la coupe verticale longitudinale, en partie arrachée, du bac, montre la forme qu'on donnera de préférence à cet élément.

La figure 3 est la coupe verticale transversale du même bac dont certaines parties ont été supposées enlevées.

La figure 4 est la coupe horizontale, à plus grande échelle, suivant IV-IV, figure 2, d'une portion du bac. La figure 5, enfin, est une vue de détail en perspective.

Comme on le voit sur ces dessins, le présent bac électrolytique comprend essentiellement : un bac proprement dit ou cuve 1 ; des anodes 2 ; des cathodes 3 ; un ou plusieurs diaphragmes 4 séparant les électrodes ; et une pompe 5 ou un dispositif analogue permettant d'assurer la circulation de l'électrolyte. Les faces 6 et les côtés 7 du bac sont en bois garni d'une feuille de plomb 8 ; le fond est constitué par une cuve 9 en plomb ou garnie de plomb dans laquelle est logée une seconde cuve 10 ; ces cuves 9 et 10 communiquant respectivement avec l'aspiration et le refoulement de la pompe.

Les anodes 2, 2 qui sont en plomb sont maintenues, par exemple par des traverses 11, au centre du bac, sur les parois internes duquel sont en outre

fixés, au droit des espaces réservés entre les anodes 2, des montants 12, qui peuvent être constitués par des barres en I, en bois enduit de paraffine ou en une autre matière appropriée. Dans les parties rentrantes des I formés par ces montants 12 s'intercalent des cloisons verticales 13, 13, qu'on peut ainsi enlever aisément et qui peuvent être en bois paraffiné ou en une autre matière mauvaise conductrice et inattaquable par l'électrolyte. Ces cloisons 13, 13 reposent sur les bords supérieurs de la cuve intérieure 10, comme on le voit figure 3, et s'élèvent jusqu'aux environs de l'extrémité supérieure du bac qu'elles divisent de la sorte en un compartiment central 14, qui communique, par l'intermédiaire de la cuve 10, avec le refoulement de la pompe 5, et en deux compartiments latéraux ou conduits 15, 15, qui communiquent, par l'intermédiaire de la cuve 9, avec l'aspiration de la pompe. Il est établi, de place en place, une communication entre les compartiments 14 et 15 ; des ouvertures 16 sont, à cet effet, ménagées au-dessus des montants 12, comme on le voit figures 2 et 5 ; elles résultent d'un découpage de la partie supérieure des cloisons 13, grâce auquel on obtient, ainsi que l'indique la figure 5, des ouvertures ayant la largeur totale des montants 12. Quand la pompe fonctionne, l'électrolyte qui contient la céruse en suspension est refoulée vers le haut, à travers la cuve 10, dans le compartiment 14, déborde par les ouvertures 16 dans les compartiments latéraux 15 et revient à la pompe par la cuve 9. Il est bon de munir les ouvertures 16 de registres réglables 17 afin de permettre de rendre la circulation dans le bac sensiblement uniforme.

Les diaphragmes 4 sont soutenus sur leurs côtés et à leur partie inférieure par des réglettes 18, de préférence en bois paraffiné, qui sont portées par les cloisons 13 ; ces diaphragmes se fixent aux réglettes 18 d'une façon quelconque et, par exemple, à l'aide de réglettes de serrage 19. Les diaphragmes dépassent un peu la surface de l'électrolyte, comme on le voit figures 2 et 3 ; le but de cette disposition est d'empêcher toute communication entre le compartiment de l'anode et celui de la cathode. Les cathodes peuvent être constituées par des lames de plomb ou d'une autre matière conductrice appropriée 3 ; elles se montent dans des rainures creusées dans les réglettes 18.

La pompe de circulation comprend : un arbre vertical 20, de préférence gainé de plomb, dont les extrémités sont montées dans des crapaudines 21, 22 et qui est disposé de façon à pouvoir être mû par



une poulie 22 ; des lames 23 qui sont avantageusement en plomb durci ; et un carter 24 qui est muni d'un prolongement tubulaire 25 s'élevant autour de l'arbre 20, à une certaine distance de celui-ci, et jusqu'en un point situé au-dessus du niveau de l'électrolyte, ce qui permet de supprimer les garnitures de l'arbre.

Sur la figure 1 on a représenté le bac à électrolyse relié à une cuve de dépôt à action continue et à un carbonateur destiné à la régénération de l'électrolyte. L'anolyte qui tient la couleur en suspension est évacué du fond de chaque bac, de préférence de façon continue, par un tuyau 26 qui est branché sur une conduite générale 39 d'où il est refoulé par une pompe 27 dans la cuve de dépôt à action continue 28 qui peut être d'un type quelconque. Celle qui est représentée comprend un tube ascendant central 29 destiné à empêcher l'agitation du liquide ; un fond conique se terminant par un tuyau de vidange 30 pour le précipité ; et des tubes de trop-plein 31 servant à évacuer le liquide clair dans une cuve annulaire 32. De là, le liquide s'écoule, totalement ou en partie, dans le carbonateur 33, qui, ainsi qu'il est représenté, comporte : un récipient pourvu d'une cloison verticale médiane pendante, un conduit d'admission 34 débouchant, d'un côté de la cloison, un conduit de trop-plein 35 partant de l'autre côté de cette cloison, et un tube perforé 36 arrivant au-dessous de la cloison et servant à l'admission de l'anhydride carbonique. Le conduit de trop-plein 35 communique avec une conduite générale 37, d'où l'anolyte est renvoyé, par des tubes 38, dans les bacs électrolytiques.

Il va sans dire qu'on peut apporter de nombreuses modifications à l'appareil qui vient d'être décrit, et que l'invention n'est nullement limitée à l'emploi de l'installation représentée.

C'est ainsi, par exemple, qu'on peut agencer un compartiment à cathode entre deux compartiments à anodes, et faire communiquer ou non ces derniers, suivant ce qu'on juge préférable ; ou agencer un compartiment à anode entre deux compartiments à cathode, soit séparés, soit en communication ; ou bien encore, agencer une série de compartiments, en faisant alterner la polarité des électrodes qui s'y trouvent, et en séparant ou faisant communiquer les compartiments de même nom. Etant donné que le catholyte ne joue aucun rôle apparent dans la réaction qui donne naissance à la couleur basique, il est avantageux de faire le compartiment à cathode notablement plus petit que celui de l'anode. On don-

nera, de préférence, à ce dernier une capacité relativement grande pour que la composition de l'anolyte qui y est contenu ne soit pas exposée à de grandes variations.

Les diaphragmes employés devront être de nature à empêcher sensiblement les composés du plomb en présence dans l'anolyte de venir en contact avec la cathode. L'expérience a montré que le parchemin végétal, ou papier parchemin, convenait admirablement bien dans ce but, mais l'intention ne se limite nullement à cette substance particulière. Toutefois, il est à peu près indispensable que le diaphragme constitue un filtre sensiblement imperméable, et en fait on n'a pu obtenir aucun résultat utile, en faisant usage de tissus ou de matières tissées.

L'invention n'est pas limitée non plus à l'emploi d'un électrolyte particulier ; il suffit que l'électrolyte comprenne un mélange de sels en solution, dont l'un doit être susceptible de provoquer le dégagement, à l'anode, d'un dissolvant du plomb, et dont l'autre, le sel précipitant, doit être nécessairement un carbonate ou un bicarbonate soluble. Il est préférable aussi que la proportion du carbonate au sel dissolvant soit très faible. Comme sel dissolvant, on emploiera, avec avantage, l'un des acétates solubles et de préférence l'acétate de sodium. Enfin, le catholyte peut avoir la même composition initiale que l'anolyte ou être constitué originairement par de l'eau ou par une solution quelconque qui ne soit pas incompatible avec la marche de l'opération.

#### 349.112. — Procédé de récupération et de régénération du caoutchouc.

Par M. LUDWIG PETERSEN.

La présente invention a trait à un procédé perfectionné pour recouvrer et régénérer le caoutchouc, à l'aide duquel on peut ramener les déchets de caoutchouc ordinaire à l'état primitif et utiliser celui-ci comme auparavant.

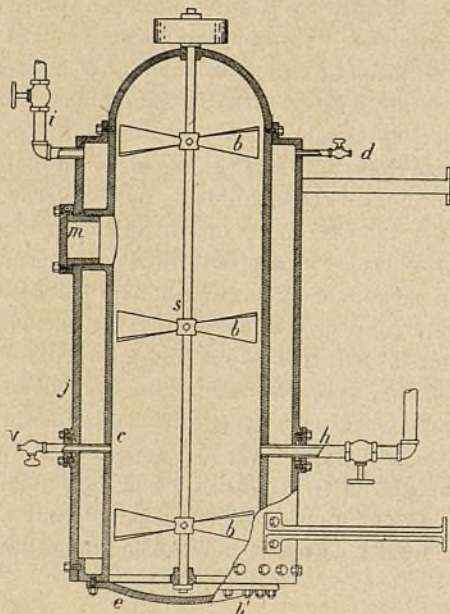
On sait que ces déchets consistent ordinairement dans du caoutchouc vulcanisé, provenant de nombreuses sources, auquel est intimement associé plus ou moins de laine, de coton ou autres tissus ou fibres, qui le rendent peu propres à l'usage, si ce n'est après que ces tissus en ont été éliminés, et qu'il faut dévulcaniser le caoutchouc pour le fouler.

Dans les tentatives faites auparavant, avec peu de succès d'ailleurs, en vue d'arriver à ces résultats, on a reconnu que tout procédé basé sur la dissolution



du caoutchouc ou de la gomme, non seulement n'est pas pratique, mais qu'il a le sérieux inconvénient d'enlever beaucoup de sa solidité au caoutchouc recouvert.

On a employé des solutions acides et alcalines en vue de dévulcaniser le caoutchouc, et de détruire ou d'éliminer les fibres, mais l'expérience a montré que la haute température nécessaire pour arriver à ces résultats avec lesdites solutions a pour effet de « brûler » ou durcir le caoutchouc vulcanisé, ce qui lui ôte évidemment de sa qualité et le rend moins propre à être travaillé.



Il était impossible jusqu'ici de travailler le caoutchouc recouvert, si ce n'est après y avoir ajouté une certaine quantité de caoutchouc neuf, d'une nature propre à amollir le mélange et à agir comme fondant, pour empêcher qu'il se forme des grumeaux ou des vésicules pendant l'opération du foulage.

Il a été établi que les alcalis, à la haute température nécessaire pour la dévulcanisation, saponifient ou détruisent la caoutchoucine présente dans le caoutchouc susceptible d'être travaillé, et le procédé actuel a été imaginé en vue d'éliminer les tissus ou fibres, ainsi que de dévulcaniser les déchets de caoutchouc, sans attaquer cette huile nécessaire dans le corps du caoutchouc traité, évitant ainsi les inconvénients que présentent les autres procédés.

Il est bien entendu qu'on peut adopter tout dispositif ou appareil pour effectuer ce procédé et que, en raison des qualités et états variables des déchets de

caoutchouc, aucun procédé précis, applicable à tous les cas, ne peut être expliqué, et que l'exposé qui va suivre peut être considéré comme une explication des méthodes types ou des méthodes adoptées de préférence.

Sur le dessin annexé, représentant une vue en coupe longitudinale partielle d'un mécanisme approprié pour mettre le procédé en pratique, il est montré un cylindre à double paroi muni des tuyaux de communication hydrauliques et de vapeur nécessaires. Le cylindre intérieur *c*, dans lequel on traite les déchets de caoutchouc, est construit assez solidement pour résister à de fortes pressions. Dans ce cylindre est établi un arbre longitudinal rotatif *s* muni de palettes ou de lames *b* qui sont destinées à bien remuer la solution et le caoutchouc traité qui y sont contenus. Ce cylindre est entouré d'une enveloppe de vapeur *j* à laquelle sont reliés le tuyau d'entrée de vapeur *i* et le tuyau de purge *d*. Avec la chambre intérieure *c* communiquent le tuyau d'entrée hydraulique *h* et le tuyau d'air *v*, ainsi que le trou d'homme *m* convenablement fermé. La partie extrême *e* du cylindre est amovible, étant fixée sur celui-ci contre une garniture par des boulons *b1*.

Les déchets du caoutchouc, après avoir été broyés ou déchiquetés, sont placés dans une chambre de traitement pourvue d'une enveloppe de vapeur, pouvant être hermétiquement fermée et contenant en solution de dix à quinze pour cent de soude caustique. On porte alors le contenu de ladite chambre à la température d'ébullition, soit en laissant arriver de la vapeur dans l'enveloppe ou par tout autre moyen convenable, et on remue le mélange intimement et continuellement. Une pression hydraulique, de 90 kilogr. environ, est maintenue dans la chambre de traitement, assurant ainsi la pénétration complète de la masse de caoutchouc et du tissu qui y est associé par la solution caustique.

Ce traitement ne devra pas ordinairement excéder une durée de trois heures, qui fera que le tissu ou les fibres seront transformés en hydrate de cellulose. On retire alors la masse traitée et finement divisée de la chambre de traitement et on la place dans uneessoreuse centrifuge en vue d'éliminer la solution de soude, après quoi l'on introduit la masse à nouveau dans la chambre de traitement, avec une solution diluée d'un hydrocarbure ou hydroxycarbure soluble dans l'eau, soit par exemple une solution de phénol de un à dix pour cent.

On notera que cette solution devra être suffisamment faible pour empêcher toute action dissolvante



sur le caoutchouc ce qui le détériorerait et affaiblirait le produit qui en résulte. Une solution à un pour cent de cette solution d'hydrocarbure, tel que du phénol ou de la créosote, suffira ordinairement pour effectuer la dévulcanisation et la régénération du caoutchouc.

On chauffe à nouveau le contenu de la chambre de traitement de toute manière convenable, suffisamment pour l'élever à une température de  $148^{\circ}\text{C}$ . à  $192^{\circ}\text{C}$ , assurant ainsi une pression d'environ 22 k. à 79 k.

Suivant la nature du caoutchouc, mais principalement suivant le degré de chaleur et de pression dans le cylindre, on continuera ce procédé de dévulcanisation ou de régénération pendant une période de six à quarante-huit heures, après quoi on lave la masse de caoutchouc, on la sèche et la moud pour la travailler comme à l'ordinaire.

La solution de phénol, créosote ou autre hydrocarbure convenable agit tout d'abord pour se combiner avec la soude restante, qui est en quantité négligeable et pour dévulcaniser ensuite le caoutchouc, le phénol s'incorporant dans ce dernier et augmentant sa qualité. En même temps, la fibre transformée ou l'hydrate de cellulose est facilement dissous de la masse de caoutchouc réduite, la laissant dans son état primitif. Bien que la proportion de phénol ou autre hydrocarbure convenable dans la solution aqueuse soit maintenue assez basse pour empêcher ainsi toute action dissolvante, il a été reconnu que, dans des cas particuliers, il convient d'augmenter la proportion de phénol, même jusqu'à vingt-cinq pour cent.

La solution caustique employée comme elle l'est dans des conditions de température relativement basse, n'altère pas le caoutchouc traité, et peut être utilisée à plusieurs reprises pour transformer le tissu qui y est associé ou contenu, ainsi qu'il est expliqué plus haut, et absorber le soufre rendu libre dans la masse de caoutchouc, bien que cette opération ne soit pas nécessaire lorsque les déchets de caoutchouc sont exempts de tissu. Elle n'est non plus pas assez forte pour altérer les pigments souvent employés dans le caoutchouc.

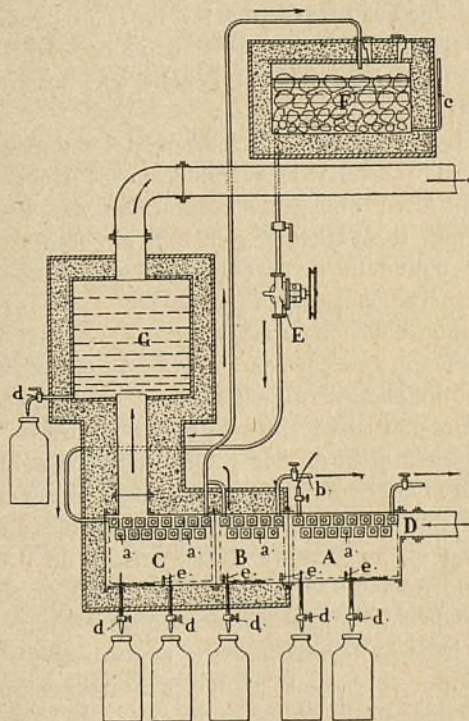
On trouvera que le produit obtenu par le procédé qui vient d'être décrit est souple et peut être facilement travaillé, ne nécessitant aucun mélange de nouvelle gomme pour travailler ce caoutchouc à nouveau. On peut dire, en effet, que le caoutchouc recouvré par le procédé actuel est ramené à son état primitif et peut être employé pour la plupart des

usages au lieu de nouveau caoutchouc ou gomme. Ce procédé a l'important avantage de pouvoir être réalisé très économiquement, aux divers points de vue du travail, du prix des matières ou agents, de la suppression des longs lavages pour éliminer l'alcali en excès et du temps nécessaire.

### 349.360. — Radiocondenseur à benzine

Par M. EDMOND DELHOTEL

Cette invention concerne un appareil destiné à la condensation des vapeurs de benzine ou autres hydrocarbures renfermés dans un courant d'air chaud, en vue de la récupération de ces substances. Ce courant d'air chaud peut être produit par un ventilateur aspirant et refoulant soit en circuit ouvert, soit en circuit fermé comme dans l'appareil qui a fait l'objet du brevet pris le 17 juillet 1904 pris par le demandeur.



Le courant d'air subit un refroidissement progressif dans un radiocondenseur spécial où les vapeurs sont transformées en un brouillard qui se dépose partiellement dans ce radiocondenseur, et qui est dirigé ensuite dans une capacité spacieuse dite chambre de condensation où les molécules liquides en suspension finissent de se déposer.



Le radiocondenseur est divisé en trois parties :

- 1° Un radiocondenseur à eau courante A ;
- 2° Un radiocondenseur à eau glacée de trop-plein B ;
- 3° Un radiocondenseur à eau glacée de circulation C.

Ces trois parties sont placées les unes à la suite des autres et le courant d'air les traverse successivement et dans l'ordre indiqué ci-dessus.

Ces divers radiocondenseurs partiels sont constitués d'une façon semblable, mais indépendante, par des tubes à ailettes *a* traversés par un courant d'eau plus froid que l'air, chargé de vapeurs, à refroidir ; cet air est envoyé par un tube D à travers les ailettes des radiateurs pour subir le refroidissement.

Il est ramené au voisinage de la température ambiante par le premier radiateur à eau courante A.

Le deuxième radiocondenseur à eau glacée de trop-plein B continue à faire baisser sa température, tandis que l'eau traversant les tubes est réchauffée à une température très voisine de la température ambiante et est rejetée à l'égout en *b* d'une façon définitive.

Le troisième radiocondenseur C à eau glacée de circulation achève le refroidissement complet du courant d'air et la condensation des vapeurs qu'il renferme. Il est traversé par une circulation d'eau glacée d'un débit relativement élevé par rapport à celui du radiocondenseur précédent. Cette eau est mise en circulation au moyen d'une pompe E et elle exécute un cycle continu à travers le radiocondenseur et un bac F rempli de glace. La température est maintenue aussi voisine qu'on le désire de 0 degré en prévoyant un bac à glace suffisamment important et une pompe de circulation d'un débit suffisamment élevé, et on pourra de cette façon amener l'air à une température aussi voisine de 0 degré qu'on le voudra. De plus, sans rien changer à l'ensemble de cette disposition et en faisant simplement varier le débit de la pompe, on pourra obtenir pour l'air toute la gamme de températures comprises entre 0 degré et la température ambiante et réaliser par cela même une économie sur la consommation de glace. Si donc, à un moment donné, on désire renoncer à la condensation des dernières traces d'hydrocarbures, en consommant moins de glace, on pourra le faire d'une façon très facile et dans la mesure où on le jugera convenable et économique, tout en revenant instantanément à une condensation complète.

A travers ce radiocondenseur, l'air possède une vitesse assez élevée produite par un ventilateur comme il a été expliqué ci-dessus, de manière à obtenir une bonne transmission de froid et une bonne utilisation des appareils, et quoique la condensation des vapeurs en liquide soit complète à la sortie, des gouttelettes liquides se trouvent entraînées sous forme de brouillard et nécessitent pour leur dépôt une chambre de condensation G où l'air se détend et prend une vitesse réduite. Des chicaneaux en tôle perforée ou tous autres moyens classiques facilitant le dépôt, sont disposées dans cette chambre de condensation.

Les radiocondenseurs à eau glacée, la chambre de condensation, le bac à glace et les tuyaux de circulation d'eau glacée, sont parfaitement isolés par une enveloppe calorifuge convenable pour éviter les consommations inutiles de glace.

Un niveau d'eau *c* est placé sur le bac à glace F et l'eau est maintenue à un niveau sensiblement constant, malgré les chargements successifs de glace et sa fusion, au moyen d'une conduite dite de trop-plein *b* dont on règle le débit par un robinet et qui alimente le deuxième radiocondenseur B pour récupérer les frigories que l'eau emporterait si elle était rejetée directement à l'égout.

Le radiocondenseur et la chambre de condensation sont munis de robinets de soutirage *d* pour l'évacuation du liquide condensé.

On peut disposer dans le radiocondenseur des cloisons transversales *e* empêchant les liquides condensés aux différentes températures de se mélanger et réaliser ainsi une condensation fractionnée analogue aux distillations fractionnées et permettant d'obtenir des produits de qualités différentes.

Les tubes à ailettes peuvent être remplacés par tous autres dispositifs semblables composés d'une cloison séparant le liquide refroidisseur et l'air à refroidir.

De même, l'eau de circulation peut être remplacée par une solution saline quelconque telle que le chlorure de calcium ou le sel marin et le bac à glace peut être chargé au moyen d'un mélange réfrigérant.

### 350.957. — Procédé pour la fabrication de la quinizarine

SOCIÉTÉ BAYER ET C<sup>ie</sup>

En chauffant l'érythrooxyanthraquinone dissoute dans de l'acide sulfurique concentré avec de l'acide



nitreux, on obtient d'une façon très nette, surtout si on opère en présence d'acide borique, de la quinizarine très pure.

#### Exemple

Dans 600 kilos d'acide sulfurique à 66° B<sup>e</sup> on dissout 20 kilos de nitrite de soude, 30 kilos d'acide borique cristallisé et l'on y ajoute ensuite 30 kilos d'érythrooxanthraquinone. Puis on chauffe à 180-200°, jusqu'à ce que par l'examen spectroscopique on ne constate plus d'augmentation de la quantité de quinizarine formée. On laisse refroidir, on verse dans de l'eau, on chauffe au bouillon et l'on recueille la quinizarine séparée sur un filtre.

Au lieu de nitrite de soude on peut aussi employer d'autres nitrites, ou de l'acide nitreux ou des combinaisons de cet acide, comme par exemple le sulfate acide de nitrosyle (cristaux des chambres de plomb), etc.

### 349.587. — Procédé pour la préparation de laques

SOCIÉTÉ BAYER ET C<sup>ie</sup>

L'objet de la présente invention concerne la préparation de laques inconnues jusqu'à présent à l'aide des colorants azoïques obtenus par la combinaison de dérivés diazoïques de l'ortho-toluidine ou de l'ortho-anisidine avec l'acide 1-naphtol-5-sulfonique.

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

Pour préparer ces laques, on peut opérer d'après les manières différentes en usage pour cette fabrication.

#### Exemple

On met en suspension dans 200 kilogr. d'une pâte à 10 0/0 d'hydrate d'aluminium, on y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogr. du colorant azoïque obtenu par combinaison du dérivé diazoïque de l'anisidine avec l'acide 1-naphtol-5-sulfonique, en ayant soin d'agiter constamment. Puis on fait couler dans le mélange résultant une solution de chlorure de baryum à 5 0/0, jusqu'à ce que la laque soit complètement précipitée. On la recueille sur un filtre, on lave à l'eau et l'on fait sécher.

La laque ainsi préparée a une nuance rouge.

En employant le colorant analogue dérivant de l'ortho-toluidine on obtient de même une laque rouge solide à la lumière.

Il va sans dire qu'on peut procéder d'une autre manière quelconque pour préparer la laque de

l'exemple ou des laques contenant d'autres métaux à l'aide des colorants cités plus haut.

### 349.715. — Procédé de traitement des minerais de phosphates de chaux contenant du carbonate de chaux.

Par MM. GARDEUR et GERNAERT

L'invention a pour objet un procédé de traitement des minerais de phosphates de chaux contenant du carbonate de chaux, en vue d'en extraire l'acide phosphorique ou l'acide phosphorique en mélange avec du phosphate monocalcique.

Le procédé est basé sur le traitement du minerai par la silice, à température élevée, aux fins d'obtention d'un mélange de phosphate de chaux et de silicate de chaux, que l'on soumet à l'action d'acides dilués, dans le but de décomposer le phosphate de chaux en acide phosphorique, phosphate monocalcique et sulfate de chaux, tandis que le silicate de chaux, insoluble, reste pratiquement intact.

Le procédé est applicable aux minerais exempts ou à peu près exempts d'alumine ou autres substances susceptibles de former, avec la silice et la chaux, des silicates doubles. Si l'alumine ou d'autres substances se trouvent dans le minerai en quantité suffisante pour former des silicates doubles, il convient de l'en débarrasser au préalable, soit par lavage ou autrement.

L'exécution du procédé varie légèrement suivant qu'il est appliqué au traitement de minerais crus ou préalablement calcinés.

Dans le premier cas, on mélange le minerai de phosphate de chaux avec de la silice en quantité déterminée, et un agglutinant approprié, ajouté en quantité suffisante. On emploiera, comme agglutinant, la chaux ou mieux encore du phosphate de chaux calciné, renfermant la quantité voulue de chaux. L'emploi du phosphate de chaux calciné présentera l'avantage d'être plus économique, en même temps qu'il permettra d'obtenir un produit final plus riche en phosphore.

Le mélange ainsi réalisé, convenablement trituré et humecté, c'est-à-dire sous forme de pâte, est transformé en briques ou agglomérés, qui, après dessiccation, sont soumis à une température très élevée, dans des étuves ou fours appropriés, de façon à transformer toute la chaux, qui devient libre à cette température, en silicate de calcium, produit difficilement décomposable par les acides dilués, et notamment par l'acide sulfurique dilué.



Il va de soi que dans le mélange ci-dessus spécifié, la silice doit se trouver en quantité suffisante pour assurer, avec le concours de la chaleur, ladite transformation de la chaux en silicate de calcium.

Le minerai phosphaté, traité comme il vient d'être dit, ne renferme plus dès lors que du phosphate de chaux et du silicate de chaux, et il est à peu près exempt de silicate double.

Après broyage, le produit est soumis à l'action d'un acide dilué, préférablement l'acide sulfurique dilué, en quantité calculée de façon à assurer la décomposition du phosphate de chaux en composés solubles du phosphore (acide phosphorique ou acide phosphorique en mélange avec du phosphate monocalcique) et sulfate de chaux, tout en laissant à peu près intact le silicate de calcium qui pratiquement et dans les conditions de travail où l'on se trouve n'est pas attaqué par l'acide sulfurique dilué.

Il ne reste ensuite qu'à séparer la partie liquide contenant en dissolution les produits du phosphore, des parties insolubles consistant principalement en sulfate de chaux et silicate de chaux.

Lorsqu'il s'agit de traiter des minerais de phosphate de chaux préalablement calcinés, il devient inutile d'ajouter au mélange de minerai et de silice l'agglutinant dont il a été question plus haut, attendu que le minerai calciné renferme lui-même la chaux nécessaire pour agglutiner le mélange de minerai et de silice.

A part cette différence dans le début des opérations, le procédé est naturellement le même.

352.298. — Lilbrecht, C. et Lilbrecht, M. — Procédé pour la récupération des gaz plus lourds que l'atmosphère ambiante provenant des liquides très volatils.

352.242. — Dürwald. — Bougie d'éclairage pouvant se consumer complètement.

352.288. — Bézault. — Procédé de filtration des eaux.

352.252. — Forgeot. — Produit à base de tourbe pour remplacer le liège.

351.816. — Société A.S. Gummu Regenerations-societet (System Resen Streenstrup). — Procédé de dévulcanisation du caoutchouc.

351.658. — Manufacture de matières colorantes. — Production de nouvelles matières colorantes dérivées des colorants de la classe des oxazines.

351.805. — Société Westfälisch Anhaltische Sprengstoff-Actien-Gesellschaft. — Procédé pour empêcher la congélation des matières explosives renfermant de la nitroglycérine.

351.764. — Hunter (J.-R.). — Produit obtenu pour le traitement des os.

351.952. — Geaglio (G. fu D.). — Perfectionnements aux montéacides.

351.981. — Dementieff (A.). — Méthode de production du soufre sous forme de poudre très fine.

352.069. — Laureau (Mme) née J.-H. Laureau. — Traitement des plantes marines pour l'extraction des matières chimiques organiques.

352.090. — Helbig (D.). — Procédé pour l'oxydation de l'azote atmosphérique au moyen de l'électricité.

352.182. — Rivière. — Autoclave à circulation pour saponification continue et applications diverses.

351.972. — Girvès (J.). — Filtres à manches toile à pression pour vins et alcools.

352.095. — Martinet (J.). — Machine continue à teindre les peaux.

352.264. — Elworthy (H.-S.) et Lance (D.). — Perfectionnements aux procédés de récupération de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, dans le traitement des minerais sulfureux quelconques ainsi qu'aux méthodes de production de l'azote.

352.298. — Libbrecht (C.) et Libbrecht (M.). — Procédé pour la récupération des gaz plus lourds que l'atmosphère ambiante provenant des liquides très volatils.

352.242. — Dürwald (J.). — Bougie d'éclairage pouvant se consumer complètement.

352.288. — Bézault (B.-J.). — Procédé de filtration des eaux.

352.252. — Forgeot (M.). — Produit à base de tourbe pour remplacer le liège.

352.539. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Production de colorants teignant la laine en nuances variant du jaune à l'orange.

352.568. — Rivior junior (W.). — Appareil à refroidir le savon.

352.609. — Wolft (A.). — Boîte pour savons à l'alcool et autres corps contenant des substances volatiles.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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