

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° 488

TOME XVI

AOUT 1905

LE CELLULOÏD ET SA FABRICATION

La fabrication du celluloïd a pris en ces dernières années une importance relativement considérable, importance justifiée par suite des applications toujours croissantes de cet intéressant produit.

En dehors en effet de la tabletterie, de la coutellerie et de la fabrication du peigne qui constituent ses principaux débouchés, des industries nouvelles et qui ont pris tout récemment un colossal essor ont trouvé dans le celluloïd une matière première dont il leur serait difficile de se passer en raison des nombreuses et intéressantes applications auxquelles elle se prête. Je citerai pour mémoire la traction électrique (tramways, automobiles) qui emploient le celluloïd pour la confection d'accumulateurs légers, d'un isolement parfait et d'un entretien facile; la photographie instantanée et la cinématographie dont les films sont essentiellement constitués d'une bande de celluloïd sensibilisée; l'industrie si prospère des phonographes a recours au celluloïd pour la confection de cylindres et spécialement de disques. La plasticité de cette matière, la facilité avec laquelle elle se moule et surtout sa résistance à la traction, aux chocs, etc., font qu'elle constitue le support le plus commode et le plus maniable pour la production des enregistrements phoniques. Enfin

l'industrie si variée de la bimbeloterie crée tous les jours de nouveaux articles en celluloïd : jouets, ballons, cartes postales, sujets estampés pour réclame, etc.

Rappelons que le celluloïd a été découvert vers 1869 par les Américains Isaiah Smith et John Wesley Hyatt qui fondèrent à New-Jersey d'importantes usines pour la fabrication de cette matière. En 1876 ils créèrent en France la manufacture de Stains près Saint-Denis qui appartient actuellement à la Compagnie française du celluloïd et fut il y a quelques années très florissante.

Depuis lors les fabriques se sont multipliées, principalement en Allemagne et en France, qui vit naître successivement les usines de la Société des matières plastiques à la Rivière-Saint-Sauveur (Calvados); l'Oyonnithe, à Montville (Seine-Inférieure); l'Oyonnaxienne, à Oyonnax (Ain); la Société industrielle de cellulose, à Villeteuse (Seine); et enfin, tout récemment, la Bellignite, à Bellignat (Ain); ce qui porte actuellement à six le nombre des usines françaises dont la production journalière peut être approximativement évaluée à 6.000 kilogrammes.

Le celluloïd est essentiellement constitué par un mélange de camphre et de nitro-cellulose dont les proportions, quoique variables, ne s'écartent guère du rapport suivant : 20 à 25 0/0 de camphre pour 80 à 75 0/0 de nitro-cellulose.

A ces constituants essentiels viennent naturellement s'ajouter les différents produits employés comme charge ou matières colorantes et qui sont le plus souvent : l'oxyde de zinc, le kaolin, la talc, les ocres, le vermillon, les jaunes de chrome, les noirs d'os ou de fumée et toute la gamme des couleurs d'aniline solubles dans l'alcool.

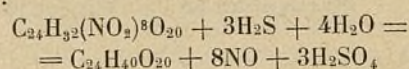
A l'état pur, c'est-à-dire, sans addition d'aucune charge, le celluloïd est transparent et incolore ou légèrement jaunâtre. Malgré sa parfaite dessiccation, il conserve indéfiniment à un degré plus ou moins prononcé l'odeur du camphre, odeur qui se manifeste particulièrement si on frotte légèrement le celluloïd. Sa densité est de 1,37; sa dureté est à peu près la même que celle du buis et son élasticité celle de l'ivoire à la température ordinaire.

Le celluloïd est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; cependant un bâton de celluloïd ne s'électrise pas d'une façon sensible par le frottement alors qu'une feuille de nitro-cellulose s'électrise très facilement et d'une façon remarquable dans les mêmes conditions, à tel point qu'en opérant sur une quantité de matière suffisante, on peut en tirer des étincelles. Cette façon différente dont se comporte la nitro-cellulose paraît devoir être attribuée au changement d'état moléculaire plutôt qu'à la présence du camphre. Si, en effet, on dissout de la pyroxyline à collodion dans un dissolvant volatil tel que l'acétone, l'acétate d'amyle ou le mélange d'alcool et d'éther et qu'on verse le collodion ainsi obtenu sur une glace, on obtient après évaporation du liquide une pellicule de nitro-cellulose opaque ou transparente suivant le dissolvant employé. On peut ensuite exposer quelque temps cette feuille à l'étuve à une douce chaleur pour achever sa dessiccation et chasser toute trace de dissolvant. Or la feuille de nitro-cellulose pure ainsi préparée ne s'électrise plus par le frottement, quoique son état moléculaire seul, et non sa composition chimique, ait été modifié.

A chaud le celluloïd est ductile et malléable. Vers 80-90° il se ramollit en effet et peut alors être moulé par pression. Il est susceptible de prendre dans cet état les empreintes les plus délicates et, refroidi brusquement, conserve ensuite les modifications qu'on lui a fait subir. Le moulage des feuilles de celluloïd préalablement amollies peut aussi être effectué par soufflage, c'est ainsi que l'on obtient les ballons, têtes de poupées et autres jouets.

Le celluloïd est inattaquable par l'air et par l'eau, cependant l'eau chaude lui enlève une certaine quantité de camphre qui est volatilisé.

Les acides minéraux concentrés l'attaquent tous plus au moins rapidement avec dégagement de vapeurs nitreuses; il résiste assez bien à l'action de l'acide sulfurique étendu tel qu'on l'emploie pour la charge des accumulateurs. L'acide sulfhydrique sec ne l'attaque pas, mais en dissolution ce gaz s'oxyde aux dépens de la pyroxyline qui repasse à l'état de cellulose hydratée avec production de bioxyde d'azote :



Le sulfure d'ammonium, les sels de fer au minimum et autres agents réducteurs agissent de même; différents procédés de dénitrification partielle du celluloïd sont basés sur ces réactions et utilisés dans la fabrication de la soie artificielle.

Le celluloïd est rapidement dissout à chaud par les alcalis caustiques avec formation de nitrites et de nitrates et mise en liberté du camphre. La soude alcoolique agit à froid et forme de la dextrine aux dépens de la cellulose.

L'acide acétique cristallisable dissout le celluloïd; une addition d'eau détermine la précipitation du camphre et de la pyroxyline. Le celluloïd se dissout également dans l'éther acétique, l'acétone, l'acétate d'amyle, le mélange d'alcool et d'éther, etc.

L'alcool concentré le dissout aussi, bien que ce liquide ne soit pas un dissolvant de la nitro-cellulose; mais l'alcool s'empare d'abord d'une certaine partie du camphre contenu dans la matière pour former de l'alcool camphré qui est un excellent dissolvant du celluloïd.

Si l'on traite le celluloïd par l'éther sulfurique bien exempt d'alcool, le camphre seul est dissout, car l'éther camphré ne dissout pas la nitro-cellulose. L'éther de pétrole, la benzine, le tétrachlorure de carbone agissent de même, aussi a-t-on recours à ces dissolvants pour le dosage du camphre dans le celluloïd.

Le celluloïd qui se ramollit sous l'action d'une chaleur modérée se décompose si on le maintient quelque temps à la température de 120°. Il se dégage des vapeurs nitreuses et des vapeurs de camphre. Vers 140° il s'enflamme. La température critique de décomposition varie d'ailleurs avec la composition de la matière, les proportions respectives de camphre et de nitro-cellulose, la présence ou l'absence de charge, la nature de celle-ci et aussi la façon plus ou moins soignée avec laquelle le celluloïd a été fabriqué. C'est en effet un point sur lequel il n'est pas inutile d'attirer l'attention en raison des polémiques

ques qu'a soulevées encore récemment la question de réglementation concernant le commerce et les dépôts de celluloïd.

Le celluloïd est en effet de par sa nature même un composé dont l'équilibre moléculaire est très instable; d'abord parce que le camphre s'évapore continuellement et finit même après plusieurs années par disparaître complètement ou presque, ensuite parce que la nitro-cellulose, si elle n'a pas été préparée avec tout le soin désirable, retient des traces d'acide libre susceptibles de provoquer ultérieurement sa décomposition lente ou spontanée suivant les circonstances.

Cette décomposition de la nitro-cellulose peut aussi être déterminée par un chauffage ou trop élevé ou trop prolongé appliqué au celluloïd dans l'une quelconque des phases de sa fabrication. Il se produit alors un travail moléculaire intime qui, par un lent processus, assez semblable à celui d'une fermentation, se continue une fois amorcé jusqu'à la catastrophe finale qui peut en résulter si le phénomène passe inaperçu au milieu d'une masse assez considérable de matière. C'est le cas qui s'est malheureusement produit dans maints dépôts ou magasins de celluloïd où l'on conservait des matières acides, c'est-à-dire du celluloïd provenant d'une fabrication défectueuse et dans lequel le travail de décomposition déjà commencé avait altéré les nuances et la couleur.

Le celluloïd *acide*, c'est-à-dire en voie de décomposition, voilà en effet la cause, d'autant plus redoutable qu'elle est occulte, de bien des accidents qui tendent à jeter le discrédit sur un produit qui, normalement fabriqué, n'offre pas plus de dangers que tant d'autres matières également inflammables qui garnissent nos magasins et nos appartements : soieries, tentures, dentelles, etc.

Aussi croyons-nous utile d'attirer sur ce point l'attention des fabricants de celluloïd qui surveilleront leur fabrication et détruiront immédiatement toute matière ayant subi un commencement de décomposition, au lieu de chercher — comme cela a lieu malheureusement — à l'écouler petit à petit avec les matières normales, ce qui est dangereux pour tout le monde, outre le risque de gâcher une plus grande quantité de marchandise bonne.

Quant aux fabricants de peignes, tabletterie, etc., ils agiront sagement en refusant — au lieu de les employer à la confection d'articles soldes — toutes les matières dont l'aspect indique une fabrication défectueuse ou un mauvais état de conservation et

cela se reconnaît facilement à la teinte des matières et à l'odeur particulière que présentent celles en voie de décomposition.

Fabrication. — La fabrication du celluloïd comprend sept phases bien distinctes.

- 1° Nitration de la cellulose ;
- 2° Lavage et blanchiment de la nitro-cellulose ;
- 3° Broyage et dessiccation ;
- 4° Mouillage et transformation en collodion ;
- 5° Malaxage et laminage ;
- 6° Compression à chaud ;
- 7° Débitage et dessiccation.

Nous examinerons successivement ces différentes opérations.

1° *Nitration de la cellulose.* — La cellulose employée doit être aussi pure que possible. On se sert ordinairement de papier pur coton dont le poids au mètre carré varie de 15 à 35 grammes suivant les produits à la fabrication desquels il est destiné et ne donnant pas plus de 10/0 de résidu à l'incinération.

Certaines usines emploient le coton cardé.

Le papier fourni par le commerce en bobines de 15 à 20 kgr. et de 40 cm. de large environ est déroulé mécaniquement entre les branches d'une fourche constituée par deux tuyaux de cuivre branchés sur une douille commune et percés de petits trous de 2 mm. Au moyen de cette fourche, le papier est arrosé sur ses deux faces au fur et à mesure qu'il se déroule par le mélange acide servant à la nitration qui tombe avec lui dans un pot en tôle épaisse ou mieux en grès placé au dessous.

Le mélange acide préparé dans de grandes cuves en tôle pouvant en contenir 10.000 kgr. est amené à la fourche de distribution au moyen de l'air comprimé et d'une tuyauterie *ad hoc*. Cette tuyauterie peut être établie en fer qui est fort peu attaqué par le mélange nitro-sulfurique, toutefois il est préférable d'employer le cuivre rouge qui l'est encore moins et dont les frais de premier établissement sont largement compensés par l'économie d'entretien qui en résulte. Chaque pot reçoit 3 à 4 kgr. de papier et 250 kgr. d'acide environ. Le papier reste dans le bain 40 à 50 minutes pendant lesquelles il est remué de temps à autres à l'aide d'une tige de cuivre. La température du mélange doit être de 20° environ et sa composition se rapproche de la formule suivante :

SO ³ H ²	65
NO ³ H	17
H ² O	18

Il appartient d'ailleurs à chaque fabricant de mo-

diffier sa formule suivant le papier qu'il emploie, la température à laquelle il opère, la durée de la nitration et la qualité des produits qu'il se propose d'obtenir.

Pour amener le mélange acide à la température voulue, on intercale sur le trajet des cuves à la fourche distributrice un ou plusieurs serpentins dont le tube spiro-cylindrique plonge dans l'eau qu'on réchauffe au besoin par un courant de vapeur ou qu'on refroidit par circulation.

Lorsqu'on juge la nitration suffisante, l'acide qui baigne le papier est écoulé, au moyen d'un robinet placé à la base du pot, dans un entonnoir en plomb placé sur une tubulure en fer ou en cuivre qui conduit le mélange dans une cuve où après analyse il est régénéré par addition de quantités convenables et faciles à calculer d'acides sulfurique et nitrique concentrés. On emploie généralement de l'acide sulfurique à 94 0/0 monohydrate et de l'acide nitrique à 78 0/0. Ce dernier doit être complètement exempt de chlore et de vapeurs nitreuses.

Le pot contenant la nitro-cellulose est basculé au-dessus d'uneessoreuse dont le panier mobile, percé de trous de 2 mm., est animé d'une vitesse rotative de 1.200 à 1.500 tours à la minute. La nitro-cellulose est ainsi débarrassée autant que possible de l'acide excédent. On arrive par ce système à n'employer que 6 à 7 kgr. d'acides par kilog. de papier alors que par l'ancien procédé à la cuve et au râteau on en employait 13 à 14 kgr. Par une tubulure adaptée à la partie inférieure de l'essoreuse l'acide excédent se rend à la cuve de régénération. Le panier mobile est alors soulevé, soit à la main, soit à l'aide d'un treuil et la nitro-cellulose versée dans un bac en bois doublé de plomb dans lequel on entretient une circulation continue d'eau froide. On agite rapidement afin d'éviter l'échauffement qui ne manquerait pas de se produire par suite du contact de l'acide concentré avec l'eau, échauffement qui déterminerait une décomposition partielle de la nitro-cellulose.

On fait alors passer la nitro-cellulose dans de grands bacs en pitch-pin dits bacs de trempage où on la laisse immergée pendant 24 heures. Le fond de ces bacs est garni de carreaux égoutteurs en grès qui permettent après un trempage suffisant de faire écouler l'eau par un trou muni d'une bonde mobile.

L'atelier dans lequel s'effectue la nitration doit être puissamment aéré soit au moyen d'un ventilateur, soit au moyen d'injecteurs genre Kœrting, dans lesquels on détermine un appel d'air par une injection de vapeur ou d'air comprimé.

Afin d'éviter une trop rapide attaque par les vapeurs acides, les ailettes du ventilateur seront en celluloïd et toutes les parties métalliques recouvertes avec des feuilles de la même matière. Cette ventilation est nécessaire pour débarrasser l'atelier des vapeurs nitriques qui s'y dégagent constamment et qui ont une action corrosive très sensible sur l'organisme. Il s'y trouve toujours aussi des vapeurs nitreuses provenant d'une légère attaque de la nitro-cellulose par le mélange acide qui en dissout toujours un peu ou de l'attaque des appareils métalliques; ces gaz sont très délétères, l'hypoazotide agissant comme poison hémétique en se fixant à la façon de l'oxyde de carbone sur les globules sanguins qu'il rend impropres à l'hématose. Aussi lorsque pour une cause quelconque un dégagement important de ces vapeurs vient à se produire — et cela arrive assez fréquemment l'été par suite de la décomposition spontanée de la nitro-cellulose dans les pots à nitrer — doit-on faire évacuer immédiatement l'atelier et n'en permettre l'accès que lorsque les ventilateurs ont suffisamment purgé l'atmosphère.

LOUIS AIMOND.

(A suivre).

CONGRÈS DE CHIMIE

EXPOSITION UNIVERSELLE DE LIÈGE 1905

Le dénaturant officiel de la margarine

par L. MARCAS, directeur de la Station laitière de l'Etat à Gremloux, et J. DENOEL, ingénieur des industries agricoles.

Depuis l'invention de Mège-Mourriès, l'industrie de la margarine s'est continuellement efforcée de donner à ses produits le cachet et l'apparence du beurre, favorisant ainsi le commerce frauduleux. « En présence de cette situation, disait M. Silz, dans un rapport présenté au dernier Congrès de laiterie de Bruxelles, sans demander la suppression de la margarine, est-on en droit de demander aux pouvoirs publics une protection efficace contre la fraude ».

Par suite de la composition si variable de beurre de vache, beaucoup de moyens employés successivement pour reconnaître la présence de la margarine dans le beurre, fournirent des résultats discutables et souvent même des chimistes autorisés arrivèrent à des conclusions diamétralement opposées. Les méthodes classiques de dosages des acides gras vola-

tils et des acides gras fixes, la prise de densité à 100°, la détermination de la température critique de dissolution dans l'alcool, etc., ont été souvent reconnues impuissantes.

Les réactions spécifiques de la margarine telles que : la différence de solubilité dans différents liquides, examen microscopique, etc. ; furent également reconnus incapables de déceler la fraude dans tous les cas.

On émit alors l'idée d'ajouter à la margarine des substances facilement décelables mais difficilement éliminables et qui doivent en outre être inoffensives et n'altérer en rien les propriétés organoleptiques de la marchandise.

« Il semble, dit Grimm, que le mélange d'une matière colorante est le seul moyen de caractériser la margarine pour la masse des consommateurs et d'arrêter la tromperie dans le commerce de détail. Mais le point délicat de cette mesure serait de vaincre la répugnance des consommateurs pour les graisses colorées. »

Dans cet ordre d'idée, on proposa l'usage de la chlorophylle et de l'indigo-carmin pour la coloration en vert : l'Alkanin et l'extrait de betteraves pour la coloration en rouge.

Soxhlet et Bruylants préconisèrent le phénolphthaléine, corps qui donne une coloration rouge avec les alcalis. Mais il résulterait d'expérience qu'il peut être enlevé par le lavage.

Partheil indiqua le diméthyl-amido-azobenzol qui ne s'élimine pas par le lavage et qui donne une coloration rose avec l'acide sulfurique dilué.

Aucune de ces mesures ne furent adoptées par les pouvoirs publics. L'Allemagne, l'Autriche et la Belgique choisirent comme dénaturant l'huile de sésame, soit seule, comme en Allemagne et en Autriche, soit en mélange avec de la fécule comme en Belgique.

Voici les prescriptions de la loi belge du 4 mai 1900 :

« Article premier, § 1^{er}. — La margarine et les graisses alimentaires, destinées à la vente, doivent être intimement mélangées au cours de l'opération du barattage, avec 50 parties au moins d'huile de sésame et deux parties au moins de fécule sèche du commerce préalablement diluée dans l'huile, pour 1.000 parties en poids de graisse et d'huile employées à leur fabrication.

L'huile de sésame peut être ajoutée au cours des opérations précédant le barattage ; la fécule doit

être ajoutée aux matières premières immédiatement après leur introduction dans la baratte.

« § 4. — L'huile de sésame destinée aux mélanges doit présenter la réaction suivante : un mélange de 0,5 partie en volume d'huile de sésame et de 99,5 parties d'huile de coton ou d'arachide, étant agité avec 100 parties en volume d'acide chlorhydrique fumant de 1,19 de densité et quelques gouttes de solution alcoolique incolore à 2 p. c. de furfurol, la couche acide qui se forme sous la couche huileuse doit prendre une coloration rose nette. On s'assurera que l'huile de coton ou d'arachide employée à cet essai ne donne pas seule une réaction sensible avec le furfurol ».

L'arrêté royal prescrit l'association de la fécule à l'huile de sésame ; de cette manière si la réaction de l'huile faisait défaut, la présence de fécule dénoncerait quand même la fraude. On peut aisément retrouver dans le beurre 5. p. c. de margarine ayant été additionnée de 2 p. m. de fécule.

L'huile de sésame répond-elle aux conditions d'un bon dénaturant ?

D'un emploi répandu dans l'alimentation, elle est inoffensive.

Elle n'altère nullement les propriétés organoleptiques de la margarine.

Elle remplace dans la fabrication l'huile de coton ou d'arachide.

Par conséquent, au point de vue hygiénique et organoleptique, l'huile de sésame est un bon dénaturant.

Mais peut-on en dire autant des caractères distinctifs ?

La réaction de Baudouin est-elle toujours probante et ne pourrait-elle être annihilée ?

Enfin l'élément actif de l'huile de sésame ne pourrait-il passer dans le beurre de vaches alimentées aux tourteaux de sésame ?

La réaction distinctive de Beaudouin réside dans l'apparition d'une coloration en présence d'acide chlorhydrique et de furfurol, lorsqu'on opère dans les conditions suivantes :

10° c. c. de beurre filtré + 10° c. c. acide chlorhydrique de 1,125 de densité ; température 30-40° C. Addition de 2 gouttes de solution alcoolique de furfurol à 2 p. c. Une coloration rouge dénonce la présence de l'huile de sésame. Si après addition de l'acide chlorhydrique, il se produit déjà une coloration, on est tenu de laver le beurre à l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition de toute teinte étrangère

(certains colorants artificiels du beurre amènent ces colorations).

A) *La réaction de Baudoin est-elle toujours sûre ?*

Voici comment s'exprime à ce sujet M. Evequioy, chimiste à Fribourg : « Cette réaction n'est malheureusement pas irrécusable, et il peut se faire que l'addition de l'huile de sésame donne lieu à une série d'incertitudes et de doutes qui, dans la pratique, doivent causer de gros inconvénients ».

Examinons rapidement les griefs soulevés contre l'emploi de l'huile de sésame.

a) Villavéchia et Fabris ont extrait trois corps de la partie non saponifiable de l'huile de sésame : la phytostérine, la sésamine et une huile rouge, objet de la réaction Baudoin. Ces auteurs seraient en outre parvenus à rendre l'huile de sésame insensible au furfural en l'agitant à plusieurs reprises avec le noir animal. Dans nos nombreux essais, nous ne sommes jamais parvenus à l'enlever entièrement ; d'ailleurs ce procédé ne serait pas pratique.

b) On a dit que le beurre et l'acide chlorhydrique seuls donnaient une coloration. Comme nous l'avons indiqué plus haut, cette coloration apparaît lorsque le beurre contient certains colorants artificiels, et un lavage à l'acide chlorhydrique doit être fait avant addition de furfural. Sur 31 essais de beurres purs que nous avons examinés, nous n'avons pas constaté cette action de l'acide sur le beurre.

c) On a dit que le furfural et l'acide chlorhydrique donnaient la coloration rouge caractéristique de l'huile de sésame.

Une longue polémique s'est élevée sur ce point entre les docteurs Siegfeld et Weigmann. Le docteur Siegfeld prétendait avoir retrouvé l'huile de sésame dans le beurre de vaches nourries aux tourteaux de sésame ; Weigmann prétendait qu'en prolongeant la durée de chauffage le furfural et l'acide donnaient presque toujours la réaction et cette réaction avait trompé les auteurs qui prétendaient avoir retrouvé l'huile de sésame dans le beurre. A cela Siegfeld répond que le furfural pur chauffé longtemps à 60-70° avec de l'acide chlorhydrique également pur ne donne aucune coloration et que si Weigmann a obtenu cette coloration c'est que le furfural qu'il employait n'était pas pur et que s'il était prouvé que toujours le furfural et l'acide donnent la réaction, l'affaire serait jugée : cette réaction ne pourrait plus être utilisée. Enfin Weigmann avoue que le furfural qu'il employa

pour ses essais était de préparation ancienne, qu'il était faiblement coloré ou jaune et qu'il fut obligé de le distiller pour l'avoir incolore. Il est évident que Weigmann ne pouvait pas se baser sur des résultats obtenus par l'emploi d'un tel réactif. La solution alcoolique de furfural doit être fraîchement préparée. En opérant sur des solutions de furfural de préparation récente, jamais nous ne sommes parvenus, comme l'avait prouvé Siegfeld, à obtenir la réaction avec furfural et acide.

d) On a dit aussi que la réaction ne se produisait pas à température trop basse ; c'est pourquoi on proposa la température de 60-70° C. Remarquons qu'il y a danger à élever ainsi la température parce que l'on provoque la décomposition du furfural, surtout en présence des matières grasses du beurre et on obtient, comme nous l'avons remarqué dans nos essais, une coloration jaune pâle.

e) La concentration trop forte des réactifs peut parfois susciter des difficultés de même qu'un chauffage trop fort ou trop long ou des chauffages répétés. C'est pourquoi on doit se conformer aux prescriptions citées plus haut.

f) Enfin l'industrie aurait trouvé le moyen de préparer de l'huile de sésame privée d'huile rouge et par suite insensible au furfural. Le mélange d'huile et de graisse opéré, on laverait tout simplement à l'eau oxygénée, qui, par oxydation, empêcherait la réaction de se produire.

Dans de nombreux essais, exécutés dans le but de vérifier ce fait, nous sommes arrivés à des résultats absolument opposés. De l'huile de sésame émulsionnée avec des quantités variables d'eau oxygénée était abandonnée au repos jusqu'à décantation spontanée. Comme cette décantation était très lente, l'eau oxygénée avait donc le temps d'agir. Après séparation, l'huile était soumise à des lavages répétés à l'eau ordinaire, de façon à enlever l'eau oxygénée. Elle était alors essayée à la réaction Baudouin ; au lieu d'être détruite, celle-ci était exagérée ; elle était instantanée et la coloration plus foncée et plus intense. Mais ce que l'eau oxygénée n'a pu faire, ne pourrait-on l'obtenir par un autre corps ?

Comme conclusion, on voit, que cette réaction n'est pas à l'abri de tout reproche ; cela se comprend d'ailleurs : la réaction ne peut être mise sous équation, le produit colorant qui se forme est absolument inconnu. Le problème se pose donc comme ceci : chercher un dénaturant fournissant, avec un réactif bien déterminé, un produit facilement reconnaissable et de composition parfaitement connue.

L'alimentation aux tourteaux de sésame peut-elle communiquer au beurre la réaction de l'huile de sésame ?

Les expériences faites sur ce sujet en Angleterre, en Allemagne, en France et en Hollande ont fourni des résultats contradictoires. Certains expérimentateurs prétendent que le beurre de vaches nourries au sésame donne la réaction de l'huile de sésame ; sont de cet avis : Scheibe, Backhaus, Spampani, Daddi, Utz, Annatz, Vieth, Siegfeld.

D'autres prétendent au contraire que l'obtention de la coloration dans ces conditions, provient d'une mauvaise application de la méthode Baudouin ou de l'emploi de réactifs impurs ; de ce côté il faut signaler : Ramm, Hintrop, Thorpe, Weigmann, Stein, Baumert et Falke.

Scheibe obtient une coloration faible dans le beurre d'une vache nourrie pendant huit jours avec du foin et 2 kilogrammes de tourteaux de sésame par jour.

Un troupeau expérimenté par Utz recevait par jour et par tête 1,5 kilogramme seulement de tourteau de sésame. Sur 55 essais il obtint 13 fois la coloration Baudouin.

Des chèvres nourries à l'huile de sésame par Spampani et Daddi fournirent du beurre donnant la réaction Baudouin.

Siegfeld qui obtint des résultats positifs fait remarquer que l'intensité de la réaction est fort capricieuse.

Backhaus ne put constater la présence de l'huile de sésame dans le beurre des vaches alimentées longtemps et abondamment au tourteau de sésame ; tandis que l'addition de 200 grammes d'huile de sésame aux fourrages secs lui fournirent une réaction probante.

Enfin Annato expérimenta trois vaches qui reçurent des quantités croissantes de tourteau de sésame. Pendant la dernière période seulement, lorsque les vaches recevaient 2 k. 5 de tourteau par tête, la réaction se montra.

Passons maintenant en revue les expériences qui conduisirent à un résultat négatif.

Baumert et Falke administrèrent journallement 700 à 900 grammes d'huile de sésame ; ils n'obtinrent aucune réaction.

Thorpe ajoute à la ration journalière des quantités de tourteau qui atteignent jusqu'à 3,5 kilogrammes et cela pendant un mois : résultat négatif.

Stein n'obtient pas de résultat par une alimenta-

tion aux tourteaux qui dura quarante-neuf jours, à la dose de 2 k. 5 par jour.

Ramm et Hintrop administrèrent des tourteaux à des doses variant de 3 à 6 kilogrammes par 1000 kilogrammes de poids vif.

Pendant la dernière période de leur expérience, les six vaches mises en observation reçurent dans l'eau de boisson $1/2$ puis 1 kil. d'huile de sésame.

Ces savants concluent : « L'alimentation aux tourteaux de sésame et l'administration des boissons à l'huile de sésame n'ont pas la faculté de produire la réaction du beurre ».

Weigman n'obtint pas non plus la réaction de Baudouin dans le beurre retiré du lait de 4 vaches recevant des doses de tourteaux de sésame variant de 1 à 3 kilogrammes.

Plus récemment, le docteur Swavinh en Hollande administra des tourteaux à la dose de 4 kilogrammes par jour sans aucun résultat.

Enfin en France, M. le Ministre de l'agriculture, voulant vérifier la valeur de l'objection tirée du passage possible des éléments de l'huile de sésame dans le beurre, fit faire des recherches dans les écoles d'agriculture de Grignon, Rennes, Berthonval et Wagnonville. Les doses de tourteau consommées par jour variaient de 3 à 5 kilogrammes.

Voici les résultats obtenus :

Grignon, Berthonval et Wagnonville : aucune réaction. Rennes faible réaction, qui d'après Müntz et Rousseau n'est pas de nature à jeter une perturbation dans les procédés de recherche de cette huile.

En présence des résultats contradictoires obtenus dans ces nombreuses expériences, ce problème, à notre avis, est loin d'être résolu. Le facteur individualité qui joue ici un rôle considérable n'a pas été suffisamment écarté par la plupart des expérimentateurs qui opérèrent sur un nombre de sujets trop restreint.

Toutes ces recherches ayant été faites dans des pays voisins, il nous a paru d'autant plus intéressant de les répéter que jusque maintenant aucun essai d'alimentation aux tourteaux de sésame n'avait été entrepris sur nos races indigènes.

Dans le but d'éliminer, dans la mesure du possible, la question de l'individualité, nous avons opéré sur 16 vaches de l'Institut agricole de l'Etat. Toutes ces bêtes sont de race belge, sauf une hollandaise, elles ont 3 à 6 ans et plus, elles étaient à différents degrés de la période de lactation ; l'une a vêlé pendant l'expérience, nous avons donc pu examiner le

premier lait au point de vue de la réaction de Baudouin.

Avant d'introduire le tourteau de sésame dans l'alimentation, les beurres des différents sujets ont été essayés. Aucun n'a donné la moindre coloration.

Les tourteaux de lin et d'arachide, qui entraient dans la ration des vaches expérimentées, furent remplacés par 2,5 kilog. de tourteau de sésame par jour et par tête pour les huit premiers sujets d'abord, puis trois jours après on fit de même pour la ration des 8 dernières ; de cette façon on échelonnait les essais.

Pendant les quinze jours d'expériences les bêtes recevaient la ration suivante :

Betteraves.	10 kilogrammes
Foin	5 »
Vinaissés	40 »
Pulpe	20 »
Paille	20 »
Tourteau de sésame.	2,5 »

Le tourteau était donné en mélange avec la pulpe et la paille hachée. Outre les 2 kilog. 500 de tourteau, les huit vaches du premier groupe reçurent par tête et par jour, pendant la 2^e semaine d'expérience 1/2 litre d'huile de sésame. De sorte que les huit premières vaches reçurent pendant les huit derniers jours la dose exagérée de plus de 1 kg. de graisse de sésame par jour et par tête.

Le lait des trois traites de chaque vache était recueilli séparément. La crème en était séparée par écrémage spontané et barattée le lendemain.

Une des vaches, le n° 16, vèla à la fin des essais et un échantillon fut pris le deuxième jour suivant le vêlage.

Le beurre était fondu et filtré, puis essayé à la réaction de Baudouin.

La solution de furfurol à 2 p. c. fraîchement préparée, fut préalablement essayée avant chaque essai avec de l'acide chlorhydrique seul et chauffé à 30-40° C. ; la température fut même portée à un point voisin de l'ébullition. Jamais nous n'obtinmes de coloration.

Voici les résultats de nos recherches sur les beurres.

De trente et un essais effectués aucun ne nous donna la moindre coloration ; ni même en poussant la température vers 60-70° ; on obtenait alors par la décomposition une teinte de jaune sale qui n'a pas le moindre rapport avec la coloration rouge donnée par l'huile de sésame.

Le beurre recueilli deux jours après vêlage, c'est-à-dire au moment de la plus grande activité de la mamelle, ne donna pas la moindre trace de réaction.

Recherche des phosphates naturels dans les scories de déphosphoration

Par Louis LEDOUX, chimiste au laboratoire de l'Etat à Mons

L'usage des scories de déphosphoration devient de jour en jour plus considérable ; c'est que la culture trouve en elles des agents précieux pour augmenter plus ou moins les rendements et améliorer de beaucoup la qualité des récoltes.

Jusqu'à présent, le commerce des scories est basé, en Belgique, sur l'achat à l'unité d'acide phosphorique total soluble dans les acides minéraux en établissant toutefois une petite différence de prix selon le degré de finesse de mouture du produit ; l'usage commence à se répandre de combiner cette base de transaction avec la solubilité dans le réactif Wagner, en donnant comme garantie que 75 0/0 au moins de l'acide phosphorique total sont solubles dans ce réactif.

Dans le principe, M. Wagner, le savant agronome de Darmstadt, avait adopté comme réactif permettant de différencier les scories une solution de citrate d'ammoniaque acide ; plus tard il a modifié la composition de ce réactif et, actuellement, presque tous les chimistes emploient pour son procédé une solution d'acide citrique à 2 0/0 ; dans leur séance du 16 avril 1904, les directeurs des laboratoires de l'Etat et des laboratoires agréés par l'Etat ont décidé d'adopter ce nouveau réactif pour la méthode Wagner.

Depuis plusieurs années déjà, la vente des scories se fait, en Allemagne, d'après leur titre en acide phosphorique soluble dans le réactif ci-dessus ; cette décision a été prise à la suite d'essais publiés par Wagner montrant qu'il existe une concordance très approchée entre l'assimilabilité des scories et la solubilité de leur acide phosphorique dans le citrate acide ; au surplus, Maerker, le regretté directeur de la station agronomique de Halle, a confirmé par ses essais les faits avancés par Wagner. D'autre part, les expériences faites en France, en Autriche et en Belgique n'ont pas confirmé la proportionnalité des rendements obtenus avec des scories de très inégal teneur en acide soluble dans l'acide citrique. M. Crispo, directeur du laboratoire d'analyses de l'Etat à Anvers, émettait dans son rapport de 1898 l'appréciation suivante :

« A la suite de nombreuses et justes critiques soulevées par la méthode au citrate acide du Dr Wagner, celui-ci a cru perfectionner le procédé en supprimant le citrate d'ammoniaque et en laissant l'acide citrique. En réalité ce perfectionnement n'en est pas un, il n'y a en fait rien de changé et tous les défauts du procédé subsistent.... Ainsi que nous l'avons dit dans l'*Engrais* du 26 août 1898, le réactif Wagner, avec ou sans citrate, doit revenir à sa destination primitive de réactif d'essais pour la recherche de la pureté des scories Thomas, et être complètement oublié pour l'appréciation de la valeur de cet engrais. »

Dans son rapport de 1903, M. Crispo disait, après avoir parlé des fraudes commises dans les scories, que « la notion du titre en acide phosphorique soluble dans l'acide citrique donnant une mesure de la pureté des scories est devenue un complément indispensable du titre en acide phosphorique total. Les agronomes les plus avisés, qui jusqu'ici répudiaient cette base de vente, commencent à présent à la conseiller comme mesure de sécurité pour lutter contre la fraude envahissante. Nous avons toujours été de cet avis et conseillons aux acheteurs d'exiger un minimum de solubilité de 80 0/0, tout en basant le prix sur l'acide phosphorique total ».

D'un autre côté, M. Mercier, directeur du laboratoire d'analyses de l'Etat à Hasselt, donnait à la suite d'essais consignés dans son rapport de 1903, une série de conclusions, dans lesquelles il disait notamment : « En présence de ces résultats, je suis d'avis que la garantie de 75 0/0 de solubilité dans l'acide citrique à 2 0/0 est un leurre ».

C'est en présence de toutes ces divergences de vues que, chez nous, le commerce continue à se pratiquer en prenant comme base la teneur en acide phosphorique total.

Partant de là, d'habiles falsificateurs y introduisent couramment une quantité plus ou moins grande de phosphates naturels ; la fraude se pratique surtout avec des phosphates argileux, ne renfermant pas ou que très peu de carbonates et de préférence d'une couleur assez foncée : certains phosphates du pays de Liège et les phosphates d'Algérie sont très estimés pour cette opération. La différence de prix à l'unité d'acide phosphorique entre les scories et les phosphates étant très grande, la falsification signalée est très lucrative ; elle est du reste pratiquée d'une façon si habile que, souvent, elle passe inaperçue dans les opérations analytiques et que, même en attirant sur

ce point l'attention du chimiste, il se trouve souvent dans l'impossibilité de conclure.

Pour la recherche des phosphates ajoutés frauduleusement dans les scories, les chimistes emploient actuellement le procédé par lévigation, la méthode basée sur la différence de densité et enfin la méthode Wagner. — Ces trois procédés ne sont que des indices ; ils ne peuvent conduire à la découverte de la fraude que si elle est conséquente. Tous les chimistes qui utilisent ces méthodes savent que, pour obtenir des indications par la lévigation et la différence de densité, il faut une grande quantité de phosphates naturels ajoutés à la scorie et qu'au surplus, avec certains phosphates il est parfois imprudent de conclure. Pas plus que ces deux procédés, la méthode Wagner ne permet de déceler la falsification que si la proportion de phosphates ajoutés est assez élevée ; certains phosphates en effet abandonnent à l'acide citrique à 2 0/0 une quantité notable de leur acide phosphorique (voir tableau ci-dessous) et la solubilité des scories est très variable selon leur provenance et leur composition ; j'ai fait à ce sujet plusieurs essais qui montrent que l'acide citrique à 2 0/0 dissout jusqu'à 12 0/0 d'acide phosphorique dans certains phosphates (Algérie notamment) et que la solubilité des scories pures dans ce réactif varie de 50 à 95 0/0 de l'acide phosphorique total.

Ces procédés ne restent donc que des indices et tous les opérateurs se trouvant en présence d'une scorie suspecte savent à quelles difficultés ils sont aux prises et quelles circonspection ils doivent prendre dans leurs conclusions.

J'ai donc cherché une méthode permettant de découvrir la falsification ; elle est basée sur le principe suivant : on peut dissoudre complètement dans l'acide citrique les scories pures, alors que les scories falsifiées laissent dans cet acide un résidu notable d'acide phosphorique indissous.

Pour arriver à de bons résultats, il faut suivre le mode opératoire suivant : d'abord l'échantillon sur lequel on opère doit être passé à travers le tamis n° 120 ; pour cela, on en prélève environ 10 grammes que l'on broie au mortier d'agate ; par suite de plusieurs tamisages et broyages, on arrive à faire passer complètement les 10 grammes à travers le tamis. De cette poudre impalpable, on prélève 3 grammes que l'on introduit à sec dans un ballon à fond plat, d'environ 200 c³ ; on y ajoute 50 c³ d'acide citrique à 40 0/0, on ajoute de suite circulairement afin de mettre le produit en suspension et d'éviter qu'il ne colle au fond du ballon. L'agitation se fait

à froid et circulairement à la manière du citrate alcalin; on agite assez souvent pour éviter le collage de la matière (dans mes essais, j'agitais à peu près toutes les deux minutes).

La durée de la digestion est d'une demi-heure, après quoi, on amène le tout dans un vase de Bohême, on lave 2 ou 3 fois le ballon avec l'eau distillée pour avoir toutes les particules solides. On filtre sur un filtre plat de 9 cm. et on lave bien à l'eau bouillante. Cette première digestion a enlevé presque tout l'acide phosphorique des scories; pour dissoudre le restant une deuxième digestion est nécessaire; après le lavage, on reprend le filtre et son contenu, on le jette dans un vase étroit (4 centimètres de diamètre), on y ajoute 25 c³ d'acide citrique à 40 0/0; au moyen d'un agitateur, en verre, on déchiquette le filtre et on procède avec l'agitateur à la même opération que ci-dessus; une demi-heure de digestion à froid est nécessaire. On jette ensuite le tout sur un filtre plat de 11 cm, et on lave à fond à l'eau bouillante.

Tout l'acide phosphorique des scories pures est ainsi dissous, tandis que les phosphates et les scories phosphatées laissent un résidu d'acide phosphorique plus ou moins considérable; il suffit donc alors de reprendre le filtre et son contenu, de traiter le tout dans un vase de Bohême par un peu d'acide nitrique à l'ébullition, filtrer, ajouter au filtrat du molybdate d'ammoniaque et porter le tout au bain-marie bouillant; les scories pures ne donnent pas de précipité, tandis que les phosphates et scories phosphatées donnent un précipité abondant et marquant de phosphomolybdate ammonique.

Je me suis procuré un grand nombre de scories Thomas pures et authentiques de provenances belge allemande et française et dont les titres en acide phosphorique total étaient excessivement variables; chaque fois, et mes essais ont été nombreux, le procédé ci-dessus m'a donné satisfaction (dissolution complète dans l'acide citrique).

D'autre part, j'ai opéré sur des phosphates d'origine diverse: Ciply, Baudour, Liège, Somme, Floride, Algérie et chaque fois, je n'ai obtenu que des solubilités très incomplètes dans l'acide citrique.

Enfin, j'ai fait un grand nombre de mélanges de scories pures et de phosphates; tous ces mélanges étaient faits dans la proportion de 80 0/0 de scories et 20 0/0 de phosphate. Il est évident que jamais le falsificateur n'a recours à des doses plus minimes; au surplus, plusieurs essais ont été faits avec 10 0/0 seulement de phosphate.

Chaque fois, la méthode ci-dessus s'est montrée infaillible; un résidu plus ou moins important donnant en tous cas une forte réaction d'acide phosphorique indiquait nettement l'addition frauduleuse de phosphate minéral.

C'est après différents essais que j'ai adopté la concentration de l'acide citrique à 40 0/0; chose curieuse, quelles que soient la quantité d'acide citrique employé et la durée de la digestion, on ne parvient pas à dissoudre complètement l'acide phosphorique; deux digestions successives sont nécessaires.

Ci-dessous un petit tableau relatant quelques résultats consignés au cours des essais:

Mon but, en présentant le procédé ci-dessus, est de faire connaître un moyen simple et pratique qui m'a toujours réussi et qui permettra, je pense, de lutter victorieusement contre une fraude de plus en plus envahissante et qui cause à l'agriculture de grands préjudices; je le sou mets au Congrès, avec l'espoir que mes collègues feront des essais dans le sens indiqué et qu'ils en obtiendront de bons résultats.

Nature de l'échantillon	Acide phosph. total	Acide phosph. soluble dans le réactif Wagner	Acide phosph. soluble dans l'ac. citrique à 40 0/0	
			1 ^{re} attaque	2 ^e attaque
Scorie belge	14,90	13,02	13,75	»
—	16,96	16,21	16,27	»
—	19,01	16,03	17,30	»
—	15,43	14,17	14,35	»
—	17,40	15,16	16,50	»
—	19,86	16,60	18,17	»
—	22,68	19,93	20,70	»
—	11,22	9,36	9,91	»
Scorie allemande	19,19	16,92	17,74	»
—	19,49	12,70	16,11	»
—	17,74	16,00	16,69	»
—	18,10	16,12	17,29	»
—	18,71	13,35	17,68	»
Scorie française	13,38	12,33	12,72	»
—	16,44	13,62	14,70	»
—	21,03	15,10	19,85	»
Phosphate de :				
Ciply	20,32	»	2,75	4,53
Baudour	26,61	»	5,92	5,53
la Somme	23,39	»	5,50	4,66
Liège	21,68	6,48	9,75	4,53
—	26,20	7,60	10,58	5,87
d'Algérie	27,08	9,16	12,75	7,60
de Floride	36,48		7,58	4,07

Laboratoire d'analyses de l'Etat à Mons.

(A suivre).

LA FABRICATION DES BRIQUETTES DE MINÉRAI DE FER et leur emploi au haut fourneau

Si la séparation magnétique et la fabrication des briquettes sont employées avec succès sur une grande échelle en Amérique pour l'utilisation des minerais de fer menus, enrichis, en vue de la métallurgie, nous trouvons en Europe de très intéressantes installations de préparation de minerai parmi lesquelles il y a lieu de citer celle de Herräng (en Suède) au voisinage des mines de Dannemora.

Le minerai, constitué par une magnétite, accompagnée de pyrite de fer et de cuivre, de galène et rarement de pyrites magnétiques, contient après triage 35 à 40 0/0 de fer à l'état magnétique, 1 à 1,5 0/0 de soufre et a une teneur en phosphore inférieure à 0,01 et rarement supérieure à 0,005.

Au moyen d'un câble aérien, le minerai extrait aux différentes mines est transporté aux ateliers de broyage pour passer dans un broyeur Gates (de grand modèle) et de là dans deux broyeurs plus petits qui le réduisent au-dessous de 32 cm. cubes.

Après ce broyage fait à sec, le minerai mis dans des wagons en fer élevés par un monte-charge au haut de l'atelier est distribué dans quatre moulins à boulets du type Grondal, opérant à l'état humide et pouvant pulvériser chacun avec un four de 20 à 25 chevaux 50 à 100 tonnes de minerai au-dessous de 0 m. 0005.

Le minerai ainsi réduit passe à la séparation magnétique : d'abord dans une caisse magnétique à schlamm en forme de V (sorte de spitzcasten) où l'on sépare de la boue la partie riche et la partie pauvre qui est rejetée. La partie riche est envoyée au séparateur proprement dit.

A Herräng, le minerai broyé contient 40 0/0 de fer, 0,5 0/0 de soufre et 0,003 de phosphore. Après le traitement magnétique, on a des moyens à 55 0/0 de fer et des minerais riches à 65 0/0 de fer, 5,70 de SO_2 et 0,0026 de phosphore. Les moyens sont renvoyés aux moulins à boulets Grondal pour être traités à nouveau au séparateur magnétique.

Après une exposition d'une semaine, le minerai enrichi est suffisamment sec pour être transformé en briquettes, de 15 cm. \times 15 cm. et 7,5 pesant 10 lbs. Il est élevé par une chaîne à godets et déversé dans les trémies qui alimentent deux presses à plongeurs, pouvant fabriquer 8 à 12 briquettes par minute et nécessitant trois chevaux-vapeur. Ces briquettes

sont placées par des ouvriers sur des chariots en fer recouverts de matériaux réfractaires (mesurant chacun 1 mètre de large sur deux mètres de long) et pouvant chacun contenir sur deux rangées 168 briquettes.

On constitue un véritable convoi de wagons que l'on introduit un à un dans un séchoir spécial représenté par un long tunnel chauffé au gaz et construit en briques réfractaires.

Ces chariots dont les roues sont lubrifiées au graphite roulent sur rails ; au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans le séchoir, ils traversent des régions de plus en plus chaudes où les briquettes se dessèchent et subissent un grillage efficace.

A Herräng il y a trois fours de ce type qui peuvent griller 100 tonnes de briquettes par 24 heures. La température dans la chambre de combustion s'élève à 1.300° et l'on obtient ainsi une briquette ferme et dure dans laquelle une notable proportion de soufre peut être éliminée. Le gaz, destiné au chauffage des séchoirs, provient des hauts fourneaux et contient 0,2 0/0 d'oxyde de carbone et 15 0/0 d'anhydride carbonique. Dans le cas où la production du gaz est insuffisante une batterie de trois gazomètres Siemens a été établie. Les briquettes, après le séchage, sont cassées en morceaux dans un petit broyeur Blake et chargées au haut fourneau.

Celui-ci marche au charbon de bois et a été établi pour produire 9.000 tonnes de fonte par an avec une production journalière de 25 tonnes. La charge du fourneau consiste en :

Charbon de bois	15 hectolitres
Briquettes	540 kilos
Castine	40 kilos

La castine qui provient de Oaxen répond à la composition suivante :

Chaux	53,74 0/0
Magnésie	0,17
Oxyde ferrique	0,18
Alumine	0,32
Soufre	trace
Acide phosphorique	0,06
Silice et insoluble	3,14
Perte au feu	42,42
Alcalis et non dosé	0,024

100,000

Les briquettes contiennent 0/0 :

Silice	5,50
Oxyde ferrique	85,93
Oxyde ferreux	3,96

Alumine	0,76
Oxyde de manganèse	0,63
Chaux	2,23
Magnésie	0,97
Acide phosphorique.	0,006
Soufre	0,010
Cuivre	0,007

100,003

Fer métallique	63,16
Phosphore.	0,0026

La composition de la fonte produite est la suivante :

	Fonte grise	Fonte blanche
Phosphore.	0,012	0,009
Soufre	0,007	0,011
Manganèse.	0,025	0,025
Silicium.	0,60	0,45

et celle du laitier — correspondant à peu près à un bisilicate type — répond à l'analyse suivante :

Silice	50,86 0/0
Alumine	2,64
Chaux	36,50
Magnésie	6,40
Oxyde ferreux	1,55
Oxyde de manganèse	1,81
Acide phosphorique.	0,022
Soufre	0,308
	99,790

L'enseignement à tirer de la préparation des minerais à Herräng prouve que, dans un avenir prochain, la métallurgie pourra facilement se débarrasser des impuretés des minerais par le traitement magnétique, l'agglomération et le grillage des briquettes et aura ainsi à sa disposition de grandes quantités de minerais aujourd'hui non utilisables par suite de la difficulté que l'on a encore pour leur enrichissement.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Le fluor dans les vins, par M. CERCELET (*Rev. vit.*, 1905, n° 591, 420).

La conservation des matières alimentaires est assurée par l'addition de différents antiseptiques tels que : l'acide borique, l'acide salicylique, le fluor, le formol, etc.

Pour les vins de constitution faible ou louche, cette addition est surtout fréquente par l'emploi de produits qui, sous les noms de clarifiants, conservateurs ou préserva-

tifs, à base d'antiseptiques cités plus haut, ont pour but dans l'esprit des personnes qui en font usage, souvent de très bonne foi, de compléter la clarification et de préserver de maladies possibles. Si ces produits sont acceptables comme agents de conservation, ils sont à rejeter au point de vue hygiénique. Le fluor, même à très faible dose, peut provoquer des troubles sérieux de l'organisme et à doses plus élevées, déterminer même des intoxications. Le fluor est employé sous forme de fluorure, fluoborate ou fluosilicate alcalin. La recherche qualitative du fluor dans les vins soupçonnés peut s'effectuer de la manière suivante : On évapore une certaine quantité de liquide dans une capsule en porcelaine, après addition d'un léger excès de chaux éteinte, puis on incinère le résidu. Les cendres ainsi obtenues contiennent le fluor sous forme de fluorure de calcium, et si on avait affaire à un fluoborate ou un fluosilicate ; elles contiendront en outre du borate ou du silicate de chaux. On traite alors les cendres par un peu d'eau acidulée à l'acide acétique, qui dissout le borate de chaux ; cette dissolution acétique, évaporée à part, sert à la recherche de l'acide borique, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, puis de l'alcool méthylique et en enflammant le mélange ; la flamme, s'il y a de l'acide borique, se colore en vert.

On reprend alors les cendres épuisées par l'eau acétique, on les lave, on les calcine et on les introduit avec une certaine quantité de sable dans un petit tube à essai très court : on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré de façon à obtenir une pâte et l'on ferme le tube au moyen d'un bouchon adapté à un petit tube en U, sur lequel on a soufflé des petites boules dans lesquelles on a placé un peu d'eau. On chauffe le tube doucement, l'acide sulfurique décompose le fluorure de calcium formé, en donnant de l'acide fluorhydrique, lequel réagit sur la silice pour donner du fluorure de silicium qui se dégage. Au contact de l'eau des boules, le fluorure de silicium donne de l'acide hydrofluosilicique et un dépôt blanchâtre de silice gélatineuse très caractéristique.

L'acide hydrofluosilicique peut être caractérisé par l'addition de quelques gouttes d'eau de baryte qui donne un précipité amorphe très lourd, dont on active la formation en ajoutant quelques gouttes d'alcool.

On peut encore caractériser le fluor de la manière suivante : on prend les cendres obtenues comme précédemment, on les place dans une capsule de platine et on leur ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on recouvre la capsule d'un petit morceau de verre bien propre en chauffant au bain de sable ; l'acide fluorhydrique se dégage et attaque le verre. En employant les deux caractères, on n'obtient que plus de certitude.

Pour le dosage du fluor, on peut appliquer la méthode récente de Treadwel et Koch basée sur les principes suivants : le fluor y est précipité à l'état de fluorure de calcium au moyen de chlorure de calcium ; on se débarrasse auparavant de l'acide phosphorique au moyen du nitrate d'argent ; cela est indispensable, car cet acide fausse les

résultats. Après addition du chlorure de calcium en excès, on traite par l'acide acétique pour se débarrasser de l'excès de chaux ; on purifie le précipité par des lavages et des filtrations et pèse. Cette méthode n'est guère rigoureuse et ne peut fournir beaucoup plus de renseignements que la méthode qualitative ; néanmoins, dans certains cas, elle peut rendre des services.

Sur la teneur en fer du lait de femme, par W. CAMERER-URACH (*Ztschr. Biolog.*, 1903, 374).

Diverses communications émanent de cet auteur sur la teneur du lait de femme en fer, basées sur les analyses effectuées par Söldner sur ses indications. L'auteur a renouvelé les essais sur des quantités de lait plus importantes. Söldner a obtenu lors d'une première analyse de 845 cc. de lait ; 2 gr. 876 de cendres, contenant 1,97 milligr. d'oxyde de fer, soit pour 100 cc., 0,21 milligr. Fe_2O_3 et pour 100 gr. de cendres, 64,4 milligr. de Fe_2O_3 .

Une seconde analyse a fourni, pour 1,5 litres de lait, 3 gr. 765 de cendres, contenant 1,89 milligr. Fe_2O_3 , soit pour 100 cc. de lait, 0,43 milligr. Fe_2O_3 et pour 100 gr. cendres, 50,2 milligr. Fe_2O_3 .

Savon pour l'armée Russe (*Westn. Shirow. Weschtsch.*, 1905, 31).

L'administration militaire a dressé le cahier des charges suivant, pour les fournitures de savon :

Le savon doit être fabriqué avec des graisses et exempt de colophane.

Le savon fabriqué à froid n'est pas admis, par contre il peut être marbré en rouge, bleu ou noir.

Les pains de savon doivent être droits ; ceux qui sont courbés ne sont pas admis.

La surface du savon ne doit pas être recouverte d'efflorescences cristallines.

Le maximum d'alcali libre toléré est de 0,4 0/0 et le maximum d'eau est de 38 0/0.

Le maximum des substances étrangères, comme couleurs, silicate, craie, soude, talc, etc., ne doit pas excéder 5 0/0.

Les méthodes d'essai prescrites accompagnent le cahier des charges.

Détermination du point de congélation des lubrifiants, par R. HACKEL (*Mitt. Techn. Gew.-Mus.*, 1905, 38).

Cette détermination est faite, soit par la méthode du tube en U de Holde, soit par celle du tube à essai. Bien que la première méthode soit excellente, mais à cause de l'appareil coûteux et de la durée de l'essai, elle est peu utilisée dans la pratique. La seconde méthode convient mieux à la détermination de la résistance au froid, qu'à celle du degré de congélation, et en tout cas exige beaucoup de temps. L'auteur décrit une modification de cette méthode, qui permettrait la détermination du degré de congélation et qui donnerait de bons résultats.

Les essais continuent.

Le cadmium dans le zinc, par W. R. INGALLS (*Eng. and Min. Journ.*, 1905, 697).

Presque tous les minerais de zinc, contiennent des traces de cadmium.

Les blendes silésiennes n'en contiennent pas plus de 0,3 0/0, la blende du district de Joplin, 0,33 à 0,72 0/0. Comme le zinc de Joplin contient en moyenne 0,8 0/0 de plomb, on ne prend pour la fabrication des laitons de choix que les premières fractions du zinc distillé, en vendant ce dernier sous des noms spéciaux. Ce zinc-là est plus pauvre en plomb, mais plus riche en cadmium, contenant en moyenne 0,5 0/0 de plomb et même moins et 0,3 à 0,5 0/0 de cadmium.

Le rôle du cadmium, fait actuellement l'objet d'une grande discussion, sans que des conclusions positives en aient encore résulté. Il paraîtrait que le cadmium rendrait les laitons cassants ; toutefois d'après la bibliographie sur la matière, le zinc avec 15 0/0 de cadmium serait encore malléable. On a essayé d'ajouter au laiton jusqu'à 0,5 0/0 de cadmium, sans constater d'influence particulière. L'auteur signale ensuite les alliages cassants Cu^2Cd et CuCd^2 . Il résulterait que la présence du cadmium n'influencerait pas défavorablement sur les propriétés du zinc, mais sur celles du cuivre contenu dans les laitons.

L'accumulateur « New Solid », par L. DE KERMOND (*Electr.*, 1905, 193).

Cet accumulateur destiné pour les automobiles, se compose d'un récipient revêtu de plomb, en verre, ébonite, celluloïd ou bois, d'un vase poreux, dans lequel est disposée une tige en plomb, et qu'on remplit avec du plomb spongieux et de petits cylindres d'une masse active et négative ; l'acide sulfurique étendu constitue l'électrolyte. L'intervalle entre le revêtement en plomb et le vase poreux, est rempli de couches alternées de plomb spongieux et d'une masse active, positive. Les électrodes sont des bandes de plomb fixées au revêtement en plomb et à la tige centrale.

Blanchiment des sulfates de baryte, par EDWIN HIGGINS (*Eng. and min. Journ.*, 1905, 465).

Les spaths lourds sont pulvérisés, lavés et ensuite blanchis avant d'être livrés au commerce. Le degré de finesse de la pulvérisation dépend de la teneur en fer. Les bacs de blanchiment sont en bois, revêtus de plomb et d'une capacité de 5 à 25 tonnes. Au fond se trouve une conduite de vapeur, perforée de trous. Le blanchiment ou plutôt le lessivage, se fait avec de l'acide sulfurique de 20 à 30° B. Le traitement se prolonge de 6 à 80 heures, puis le produit est lavé, séché et pulvérisé. Le produit obtenu a néanmoins une nuance rougeâtre ou jaunâtre.

Le peroxyde de manganèse, impureté habituelle du sulfate de baryte, ne peut être enlevé par l'acide sulfurique seul. Ces produits pulvérisés au tamis à 40 mailles, sont mélangés avec du salpêtre, du sel et de l'acide sulfurique, puis introduits dans un four spécial. Le fer et le

manganèse sont transformés en chlorures et peuvent être entièrement enlevés par un lessivage.

De l'acide sulfurique ferrugineux, le fer est précipité par un lait de chaux; le précipité obtenu, calciné, donne une couleur rouge très utilisable. Le « blanc fixe » artificiel est obtenu par réduction du sulfate naturel à l'état de sulfure (par calcination avec 1/4 de charbon), dissolution dans l'eau et précipitation de la solution filtrée par de l'acide sulfurique. Ce produit ainsi obtenu est absolument pur.

Modification de la réaction de Halphen pour la recherche de l'huile de coton, par DR A. STEINMANN (*Journ. Suisse de Ch. et Pharm.*, d'après O. P. a. D. R., 1905, 17, 38).

La réaction de Halphen, qui permet la recherche de faibles quantités d'huile de coton dans un mélange d'huiles, est une des plus sûres employées dans l'analyse des huiles.

L'opération consiste dans le chauffage dans un bain-marie ordinaire ou dans une solution concentrée de sel marin, d'un mélange à parties égales, de l'huile à essayer, d'alcool amylique et d'une solution de soufre dans le sulfure de carbone à 1 0/0. En cas de présence d'huile de coton, une coloration rouge apparaît au bout d'un quart d'heure; si cette coloration n'apparaissait pas, il faudrait ajouter de la solution de soufre dans le sulfure de carbone et recommencer à chauffer. Si on n'obtenait pas encore de coloration, c'est qu'il n'y a pas d'huile de coton.

Des essais ont été faits pour supprimer l'emploi de l'alcool amylique, qui *a priori* ne paraît jouer que le rôle de dissolvant, cela parce que l'huile chauffée comme indiqué avec la solution de soufre dans le sulfure de carbone, donnerait une coloration rouge, en cas de présence d'huile de coton. Mais il a été prouvé qu'en l'absence d'alcool amylique, la réaction est beaucoup plus lente et moins sensible. La fonction de l'alcool amylique, n'a pas été encore expliquée.

L'ébullition d'un liquide contenant du sulfure de carbone présente des inconvénients, parce qu'il y a tendance à débordement. En outre l'odeur dégagée est désagréable et de plus, en cas de plusieurs essais simultanés, il y a danger d'inflammation. Pour éviter cet inconvénient, le chauffage a été pratiqué dans un récipient pourvu d'un long tube condenseur.

Mais cette disposition est gênante et la température d'ébullition du liquide est toujours inférieure à celle du bain-marie, par suite de la recondensation du sulfure de carbone vaporisé.

L'auteur a essayé une autre méthode, qui évite les inconvénients ci-dessus mentionnés, tout en n'étant pas moins sensible que la réaction originale de Halphen. On opère soit dans un tube scellé, soit dans un tube épais bouché à l'émeri.

L'auteur prend un tube de 10 à 12 mm. de diamètre extérieur et de 1 mm. d'épaisseur des parois et en prépare des petits tubes de 8 à 12 cc. de longueur, fermés à un

bout et effilés à l'autre. Ensuite on prépare un mélange d'huile à essayer, d'alcool amylique et de la solution de soufre dans le sulfure de carbone et en introduit dans un des tubes préparés en les chauffant légèrement et immergeant la pointe dans le liquide. Par refroidissement, le tube se remplit et lorsque le liquide aspiré, occupe le 1/4 de la capacité du tube, on le scelle à la lampe et place au bain-marie. Les dangers d'éclatements des tubes sont minimes, si on se sert des dimensions ci-dessus et les immerge dans le bain-marie froid, qu'on chauffe lentement. La réaction est observée comme d'habitude et est aussi rapide et sensible.

Purification électrolytique de l'eau potable, par J. W. LANGLEY (*Electricity*, 1904, 2 nov., 245).

L'application des décharges électriques, au point de vue bactéricide, n'est pas des plus efficaces. L'épuration biologique la plus efficace a été obtenue par l'électrolyse avec électrodes d'aluminium et une installation, fonctionnant en grand à Cleveland (Ohio), a été décantée. L'épuration, d'environ 2 mc. d'eau du lac Érié par heure, exige un courant continu de 20 ampères, sous 15 volts.

La théorie de la réaction est la suivante: il se forme de l'alumine qui coagule les impuretés, et les bactéries sont entraînées mécaniquement et précipitées. L'auteur décrit le procédé en détail.

Fabrication catalytique d'ammoniaque en partant d'azote et d'hydrogène, par HÜBER et VAN FORDK (*Ztschr. für Anorgan. Chem.*, 1903, 141).

Les auteurs ont dirigé un courant d'ammoniac sur du fer finement épuisé et chauffé à 1000°, puis les produits de décomposition, débarrassés de l'ammoniac non décomposé par de l'alcool titré, ont été dirigés à leur tour sur du fer à haute température, et enfin l'ammoniac reformé a été dosé par une solution d'acide titré. Le fer divisé a été obtenu par réduction d'oxalate de fer par un courant d'hydrogène ou par traitement analogue d'amianté imprégnée d'oxalate et rendue ainsi dans sa masse catalysante.

Des essais furent effectués aussi avec du nickel réduit, obtenu en imprégnant de la silice avec du nitrate de nickel et en calcinant au rouge dans un courant d'hydrogène; mais le nickel fut reconnu moins bon catalyseur que le fer. Les résultats suivants ont été obtenus:

Catalyseur	Parties d'ammoniac décomposé p. 1.000	Parties d'ammoniac formé p. 1.000	Température
Fer....	0,26	0,20	1024°
Fer....	0,21	0,14	1010°
Fer....	0,23	0,16	1009°
Nickel..	0,25	0,11	1024°
Nickel..	0,485	0,22	1020°

Comme on voit, le rendement n'est pas satisfaisant.

N. CH.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾348.426. — **Production de laques**SOCIÉTÉ BAYER ET C^e

L'objet de la présente invention concerne la préparation de laques nouvelles qui sont d'une grande valeur technique. On prépare ces laques à l'aide des colorants azoïques obtenus en combinant des composés diazoïques, diazoazoïques ou tétrazoïques avec des produits acidylés dérivant d'acides périamidonaphtol sulfoniques, comme par exemple l'acide 4-acétylamido-8-naphtol-4-sulfonique, l'acide 1-benzoylamido-8-naphtol-3.6-disulfonique, etc.

Pour préparer ces laques, on peut opérer des manières différentes connues pour cette fabrication.

Exemple

On met en suspension dans 200 kilogrammes d'eau 10 kilogramme d'une pâte à 10 p. 100 d'hydrate d'aluminium; on y ajoute une solution aqueuse de 6 kilogrammes du colorant azoïque obtenu en milieu alcalin au moyen du dérivé diazoïque de l'acide amidobenzène-orthosulfonique et de l'acide 1-benzoylamido-8-naphtol-4.6-disulfonique, en ayant soin d'agiter constamment. Puis on fait couler dans le mélange résultant une solution de chlorure de baryum à 5 p. 100, 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 jaunâtre, ressemblant à celle d'éosine.

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

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

COLORANT préparé au dérivé diazoïque de	Laque contenant du baryum et de l'aluminium
1. L'acide amidobenzène ortho-sulfonique + l'acide 1.8-benzoylamidonaphtol-4.6-disulfonique	rouge jaunâtre
2. La parachloroaniline + l'acide 1.8-benzoylamidonaphtol-4.6-disulfonique.	rouge bleuâtre
3. La parachloroaniline + l'acide 1.8-benzoylamido-3.6-disulfonique	rouge bleuâtre
4. L'acide amidobenzène-o-sulfonique + l'acide 1.8-benzoylamidonaphtol-3.6-disulfonique	rouge vif
5. L'acide amidobenzène-o-sulfonique + l'acide 1.8-acétylamidonaphtol-3.6-disulfonique	rouge
6. L'acide 1.3.8-naphtylaminedisulfonique + l'acide 1.8-benzoylamidonaphtol-3.6-disulfonique	rouge bleuâtre
7. L'acide amidoazobenzène-disulfonique + l'acide 1.8-benzoylamidonaphtol-3.6-disulfonique	violet bleuâtre
8. La dianisidine + 2 mol. de l'acide-1-acétylamido-8-naphtol-3.6-disulfonique.	bleu

349.543. — **Appareil à distiller la gomme et les produits résineux, et à condenser les essences.**

Par M. H. ROPARS.

Cette invention se rapporte à un appareil servant à distiller les amas résineux fossiles ou gemmes,

(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.

ainsi que les produits résineux en général, et aussi à condenser les essences qui se forment pendant la distillation.

Sur le dessin annexé :

La fig. 1 représente l'alambic proprement dit :

La fig. 2 représente le réfrigérant :

La fig. 3 représente en élévation une vue d'ensemble, c'est-à-dire l'alambic et le réfrigérant assemblés.

L'alambic se compose essentiellement de deux corps cylindriques A et E, en tôle d'acier soudée suivant une génératrice.

Le corps cylindrique extérieur A, ou enveloppe, porte un rebord servant à sa jonction : 1° à sa partie supérieure avec le corps cylindrique intérieur E appelé cucurbite ; 2° avec le fond I de l'appareil.

Sur l'enveloppe A sont rivées, suivant deux diamètres perpendiculaires, quatre cornières B auxquelles sont fixés les pieds C de l'alambic. Cette enveloppe reçoit également le branchement D d'une prise de vapeur.

Le corps cylindrique intérieur E, ou cucurbite, qui reçoit les gemmes, est placé concentriquement dans l'enveloppe A, de façon à ménager un espace annulaire F où circule la vapeur nécessaire à la distillation.

La cucurbite E porte à sa partie supérieure, qui est ouverte, un rebord F jonctionné avec la collerette supérieure de l'enveloppe A.

Le fond H de la cucurbite est fortement embouti et est percé à son centre d'un trou pour la vidange

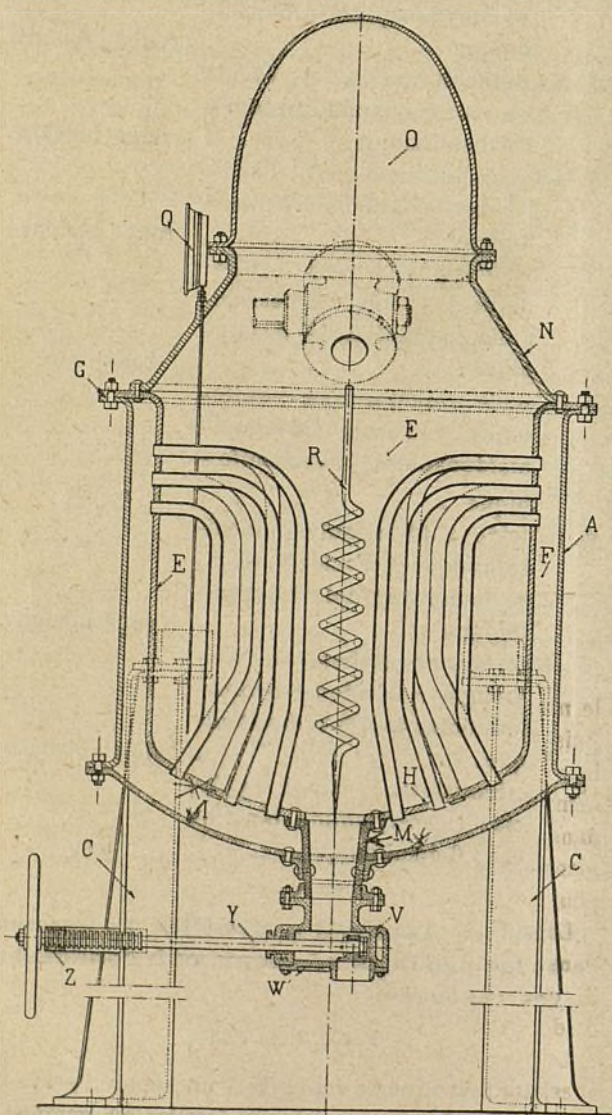


Fig. 1.

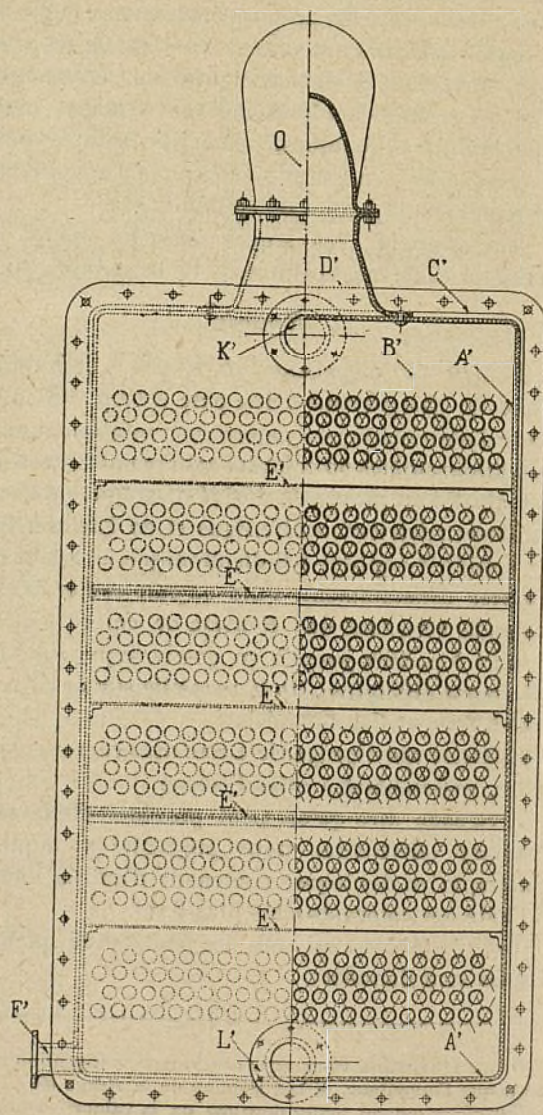


Fig. 2.

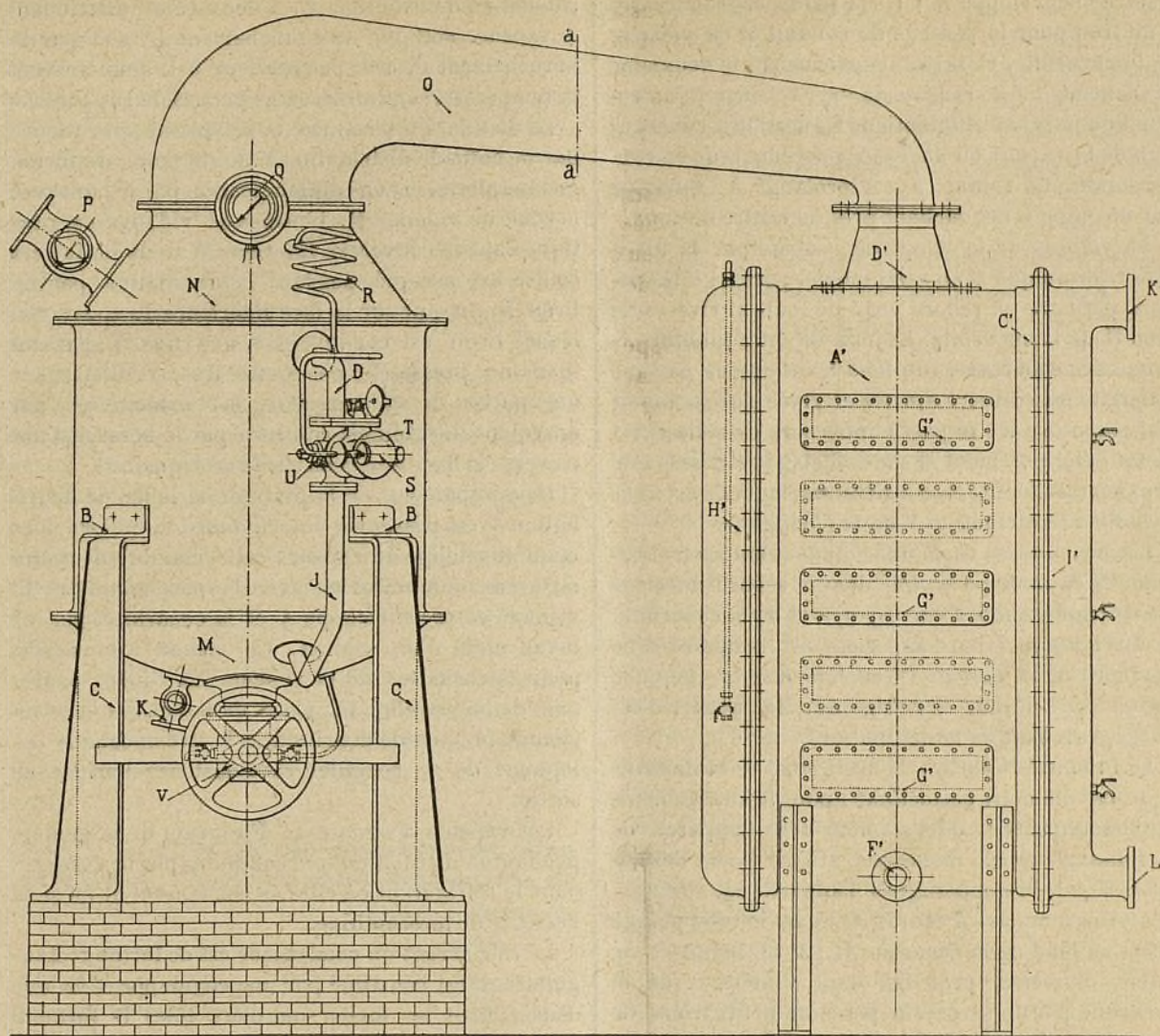


Fig. 3.

des résidus de la distillation, appelés colophane.

L'embouti du fond, qui n'existe dans aucun appareil similaire, oblige le glissement des matières vers son centre et évite ainsi la formation de dépôts vers la périphérie. La paroi et le fond de la cucurbite sont percés d'un nombre égal de trous destinés à recevoir des tubes recourbés, situés dans des plans verticaux passant par l'axe de l'appareil. La disposition particulière des tubes permet le remplacement de l'un quelconque d'entre eux, sans nécessiter le démontage de ses voisins (fig. 4). Les tubes dont les extrémités supérieures sont droites sur une faible partie de leur longueur, sont placés normalement à la paroi de la cucurbite, de façon à permettre

le mandrinage. Ils sont ensuite fortement cintrés, puis deviennent verticaux pour enfin s'infléchir dans leur partie inférieure, afin de se présenter normalement dans les trous du fond H. Les tubes sertis dans leur emmanchement, sont renflés intérieurement et leurs extrémités sont rabattues sur la tôle pour assurer une fixation parfaite.

Leur forme cintrée permet leur libre dilatation sans nuire à la solidité de leur emmanchement, tandis que leur position verticale empêche la formation de dépôts sur leur partie supérieure.

Le fond I de l'enveloppe A est également embouti et est concentrique au fond H de la cucurbite; ce fond I porte un rebord formant joint avec le rebord infé-

rieur de l'enveloppe A ; il est percé en son centre d'un trou pour le passage du conduit M de vidange de la cucurbite, et il reçoit également un deuxième branchement J de la prise de vapeur ainsi qu'un robinet ou purgeur automatique K, destiné à l'évacuation de la vapeur ou de l'eau provenant de sa condensation. Ce robinet K est prolongé à l'intérieur par une pipe L débouchant près du centre du fond.

La vidange de la colophane s'opère par la tubulure tronconique M en acier moulé, portant à la partie supérieure un rebord venu de fonte et rivé sur le fond H de la cucurbite. Le joint de cette tubulure, à son passage au travers du fond I, est obtenu par une collerette en cornière ajustée et rivée sur le fond I de la tubulure M ; la partie inférieure de celle-ci est filetée extérieurement et sur ce filetage est vissée une deuxième collerette en cornière, sur laquelle est fixée la boîte de distribution V de la colophane.

La cucurbite est surmontée d'une tubulure tronconique N en fonte ou en tôle dont le rebord inférieur est rivé sur le rebord correspondant de la cucurbite, tandis que son rebord supérieur est boulonné avec le rebord de la cornue O, en tôle d'acier, laquelle cornue conduit dans le réfrigérant les vapeurs d'essence provenant de la distillation.

La tubulure N porte : 1° un robinet P à tubulures de grand diamètre permettant : pour le chargement, la communication de l'alambic avec l'appareil de remplissage appelé monte-jus, et l'isolement desdits jus dès que le remplissage de l'appareil est effectué ; 2° un thermomètre à cadran Q, dont le tube plonge jusqu'au fond de la cucurbite E ; 3° un tuyau R, de faible diamètre, prolongé dans l'intérieur de la cucurbite par un serpentín percé de petits trous. Ce tuyau R qui est branché à l'extérieur sur le tuyau de prise de vapeur de l'appareil, est destiné à injecter une certaine quantité de vapeur condensée dans la masse de la gemme et, par suite, à activer la distillation. Le serpentín R peut être terminé à la partie inférieure par quatre branches horizontales passant entre les tubes ; ces branches comme le serpentín, pourraient être percées de trous.

Le tuyau R, forme également serpentín dans sa partie extérieure, pour permettre la condensation de la vapeur. Il peut, en outre, après chaque opération, être utilisé pour le lessivage de la cucurbite et des tubes.

La vapeur arrive dans l'alambic par un tuyau S sur lequel sont placés : 1° un détendeur T qui permet le réglage de la pression de la vapeur dans l'appareil et par suite de sa température ; 2° un

robinet de distribution U, à deux voies, distribuant la vapeur, soit par le branchement D, soit par le branchement J, soit par les deux à la fois, suivant la température des différentes parties de l'appareil.

La distillation terminée, la colophane est évacuée par la boîte de distribution V. Cette boîte, de forme rectangulaire, est en communication par le haut avec le cône de vidange M. L'orifice de vidange est pratiqué dans le couvercle inférieur W de la boîte ; cet orifice est masqué pendant la distillation par un tiroir X glissant sur la face intérieure du couvercle, lequel tiroir est conduit par une tige Y passant dans un presse-étoupe. Cette tige Y, filetée sur une partie de sa longueur, est manœuvrée par un volant. L'écrou est constitué par le bossage d'une traverse Z fixée sur deux pieds de l'appareil.

Dans l'épaisseur de la paroi de la boîte de distribution V est pratiquée une chambre circulaire formant enveloppe de vapeur ; cette chambre peut être mise en communication avec l'espace annulaire F, ménagé entre l'enveloppe A et la cucurbite, par un tuyau muni d'un robinet. Un second robinet sert pour l'évacuation de la vapeur. La vapeur provenant de la chambre F, passe dans l'enveloppe, réchauffe la boîte de distribution V et empêche la colophane de se coaguler et d'obstruer l'orifice de sortie.

Les vapeurs d'essence se dégageant de la gemme pendant la distillation sont conduites par la cornue O dans le réfrigérant où elles se condensent et forment l'essence de térébenthine.

Le réfrigérant ou condenseur est de forme rectangulaire. Il est constitué par une enveloppe A' en tôle d'acier, dont les fonds sont deux tôles B' formant plaques de tête. La jonction de l'enveloppe A' et des deux plaques de tête B' est obtenue par un cadre C' en cornière rivée.

Les plaques de tête sont percées de trous pour recevoir des faisceaux de tubes en acier, placés horizontalement. Les tubes de chaque faisceau sont disposés en quinconce et sertis dans les plaques de tête.

La partie supérieure de l'enveloppe A' est percée d'un trou qui met l'intérieur de la caisse en communication avec la cornue O, par l'intermédiaire d'une tubulure tronconique D', en tôle d'acier, munie de rebords dont celui inférieur est rivé sur l'enveloppe A', et celui supérieur est boulonné avec le rebord de la cornue O.

Les essences arrivant dans la caisse du réfrigérant, rencontrent en descendant des chicanes E',

légèrement inclinées sur l'horizontale et établies en tôle mince ; ces chicanes sont disposées en quinconce et reposent sur des supports en cornière. Le courant de vapeur d'essence est ainsi obligé de s'infléchir, son parcours est augmenté, et le contact avec les tubes à circulation d'eau est ainsi prolongé. Les essences provenant de la condensation sont évacuées par l'orifice F'.

Pour effectuer la mise en place des chicanes et la visite de la caisse A', des portes de visite G' sont placées sur les parois verticales de l'enveloppe, trois d'un côté et deux de l'autre.

Sur les faces extérieures des plaques de tête B' sont boulonnées des coquilles en fonte H' et J' portant des nervures J' qui forcent l'eau de circulation à passer successivement dans les tubes de chaque faisceau, depuis le bas jusqu'en haut. La coquille H porte les tubulures K' et L' d'arrivée et de sortie d'eau. Trois robinets placés sur cette coquille, et au-dessous des nervures, permettent d'évacuer l'air qui pourrait former des poches et nuire à la circulation.

La coquille H' porte à la partie supérieure un tuyau de dégagement d'air muni d'un robinet.

L'appareil est porté par quatre pieds en cornière (fig. 2) rivés sur l'enveloppe A'.

350.511. — Procédé de préparation d'un dérivé de l'huile de ricin susceptible de se mélanger avec de l'huile minérale.

SOCIÉTÉ FRANÇAISE STERN-SONNEBORN.

L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un dérivé de l'huile de ricin susceptible de se mélanger avec des huiles minérales. On a déjà obtenu un produit de ce genre en distillant de l'huile de ricin jusqu'à une perte en poids de valeur déterminée, et en interrompant la distillation avant qu'il ne se sépare un produit d'apparence gélatineuse.

Le présent procédé, qui évite les pertes provenant de la distillation et supprime principalement les inconvénients bien connus de la distillation sèche des huiles, consiste à faire chauffer sous pression l'huile à traiter. A cet effet, on fait chauffer l'huile sous pression dans un autoclave jusqu'à ce qu'elle soit susceptible de se mélanger complètement, en toutes proportions, avec de l'huile minérale. On a reconnu que les meilleurs résultats s'obtenaient avec une température de 260 à 300° et une pression de 4 à 6 atmosphères, en prolongeant le chauffage pendant dix heures environ. On laisse alors l'auto-

clave se refroidir complètement avant de l'ouvrir. Le produit obtenu peut alors se mélanger directement avec des huiles minérales. Les observations faites jusqu'à ce jour ont également montré qu'en opérant ainsi en vase clos on évite absolument tout danger de formation du produit gommique de l'huile de ricin.

350.623. — Salicylacétate de méthylène et procédé pour sa préparation.

Par VALENTIMER et SCHWARZ.

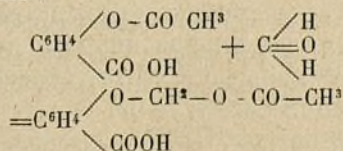
On mélange de l'acide salicylacétique, fondant à 135°, exempt d'acide salicylique et d'acide acétique, avec la moitié de son poids (1 molécule) d'une solution à 40 0/0 d'aldéhyde formique, et on chauffe au bain de sable dans une cornue, jusqu'à ce que tout soit dissous. On vide alors la cornue dans une soucoupe en porcelaine, on broie le gâteau cristallisé qui s'est formé au refroidissement, et on fait cristalliser par l'eau toute la masse. Le nouveau corps obtenu ainsi à l'état de produit parfait, est peu soluble à froid, mais facilement soluble à chaud dans l'eau, et soluble dans l'alcool, moins soluble, par contre, dans l'éther. Il cristallise en petites aiguilles, ayant l'odeur faible, mais caractéristique des éthers salicyliques et il fond à 108°.

L'analyse élémentaire a donné les valeurs suivantes :

0,1610 gr. de la substance donnent 0,0725 gr. d'H₂O et 0,3375 gr. de CO₂ :

Résultat trouvé.	Résultat calculé avec la formule C ¹⁰ H ¹⁰ O ⁵ .
H 5,00 0/0	4,76 0/0
C 57,02 0/0	57,14 0/0

La formule C¹⁰H¹⁰O⁵ s'applique donc au nouveau corps et la réaction doit s'effectuer d'après l'équation suivante :



On sait déjà que les anhydrides d'acides réagissent de la façon ci-dessus avec les aldéhydes, mais on ignorait jusqu'ici, et ce n'était pas à prévoir, que l'acide salicylacétique (l'éther acétique de l'acide salicylique) agit de la même manière sur un aldéhyde.

On s'explique ainsi que le nouveau corps, en tant qu'éther glycolique, donne aussi avec le chlorure de

fer la réaction de l'acide salicylique, car le groupe alcoolique OH— de l'acide salicylique y est remplacé par l'acétate de méthylène de nature glycolique. Au contraire, l'acide salicylacétique, avec son groupement d'éther acide, ne donne aucune coloration avec le fer.

Si on ajoute à une trace de salicylacétate de méthylène 1 à 2 cm³ d'une solution de phloroglucine à 0,1 0/0 et qu'on verse quelques gouttes d'une solution de potasse caustique, il ne se produit d'abord qu'une très faible coloration brune. Mais si on laisse reposer un jour, la coloration devient très vive. Ceci paraît tenir à ce fait que la saponification de la combinaison ci-dessus s'effectue très lentement.

En faisant bouillir quelque temps l'acétate avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se forme dans le verre un miroir d'argent aldéhydé; au contraire, l'acide salicylacétique, traité de la même façon, ne donne aucun miroir d'argent.

Le nouveau corps doit trouver application en pharmacie.

350.620. — Procédé pour la préparation de nitrates purs au moyen d'un mélange d'azotates et d'azotites.

Société : AKTIESELSKABET.

Quand on fait agir des vapeurs nitreuses sur les bases alcalines ou alcalinoterreuses ou leurs carbonates, il se forme aisément à côté de l'azotate un peu d'azotite même en présence d'un excès d'air et d'eau. Comme cette teneur en azotite est un inconvénient, surtout dans les engrais, il faut chercher à séparer l'azotite par un moyen quelconque, ou à le transformer en azotate. Un semblable procédé pour séparer l'azotite consiste dans le traitement au moyen d'acides énergiques, l'acide sulfurique par exemple, qui chasse l'acide azotique, les gaz nitreux se séparant tandis que la solution qui reste contient de l'azotate et du sulfate. Ces parties restantes doivent à nouveau être séparées, ce qui ne présente pas de difficultés techniques, tout au moins dans le cas de composés alcalinoterreux, mais entraîne toujours à des frais considérables.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention consiste à employer comme acide de l'acide azotique (que l'on peut récupérer en quantité suffisante au cours de la fabrication en traitant les gaz nitreux par l'eau), ce qui a pour effet d'éloigner l'acide azoteux, tandis que la solution résiduelle est

un azotate pur qui ne nécessite plus aucune purification.

Pour l'exécution pratique du procédé, on mélange, avec l'acide azotique en quantité voulue, la solution bouillante d'azotate et d'azotite et on laisse bouillir quelques minutes, tout l'acide azoteux se sépare alors sous forme de gaz nitreux qui sont ramenés dans les mêmes appareils d'absorption que ceux où s'est produite l'action des gaz nitreux sur les bases alcalines ou alcalinoterreuses ou sur leurs carbonates.

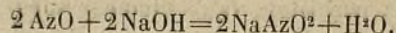
Le procédé peut aussi s'appliquer sans cuisson en faisant passer un courant d'air à travers le mélange d'azotate et d'azotite auquel on a ajouté la quantité nécessaire d'acide azotique.

350.619. — Procédés pour la préparation d'azotites.

Société AKTIESELSKABET.

Jusqu'ici l'on a pensé qu'il était impossible de provoquer directement une réaction chimique entre le protoxyde d'azote et les bases alcalines ou alcalinoterreuses; aussi chaque fois que dans un procédé technique quelconque il se produisait du protoxyde d'azote et que l'on avait l'intention d'obtenir une combinaison avec ce dernier avec des bases alcalines, il était nécessaire tout d'abord de soumettre le composé azoté à une oxydation plus élevée. Quand les réactions ne permettent pas d'éviter un excès d'oxygène il se forme toujours un peu de peroxyde d'azote qui, avec des bases alcalines, donnera un mélange d'azotate et d'azotite. Un semblable mélange gazeux de protoxyde d'azote et d'un excès d'oxygène ne permettrait donc pas, d'après la technique actuelle, de préparer un azotite pur.

Les expériences de la Société « Akieselskabet Det Norske Kvælstofkompagni » ont pourtant établi qu'en présence de l'oxygène il se produit entre le bioxyde d'azote et les bases alcalines ou alcalinoterreuses une transformation avec production d'azotite, la réaction étant la suivante :



Ceci rend possible un procédé pratique pour la préparation d'un azotite exempt d'azotate au moyen des mélanges gazeux contenant du bioxyde d'azote et provenant des fours électriques.

Conformément à la présente invention, le procédé est exécuté en conduisant les gaz du four immédiatement dans des appareils d'absorption qui contiennent

des bases alcalines ou alcalinoterreuses. Ces corps agissent ainsi sur le protoxyde d'azote avant que ce dernier ne soit transformé, par l'oxygène, en peroxyde.

Quand les gaz sortent du four à une température très élevée la transformation du protoxyde d'azote par l'oxygène peut être soutenu par un refroidissement énergétique des gaz à leur sortie du four.

349.844 — Fabrication d'une levure au moyen d'un moût extrait des dattes, fruits du *Phoënix-Dactylifera* et de ses ferments.

Par M. LÉON VAN DEN HOFF

La présente invention utilise les fruits du *Phoënix-Dactylifera* et leurs propriétés particulières pour constituer une levure pouvant, grâce à l'action physiologique de leurs ferments, dont la résistance vitale correspond à des températures élevées, recevoir des applications très variées.

Cette levure est obtenue par les opérations ci-après :

1° 500 kilogrammes de dattes, fruits du *Phoënix-Dactylifera* sont mis en macération pendant 5 heures, au contact de 1.000 litres d'eau privée de ses sels calcaires et dont la température doit rester inférieure à 14° centigrades, pendant le laps de temps indiqué ;

2° Les fruits étant macérés, ils sont amenés à la main ou mécaniquement dans un appareil champenois (râpe), cet outil a pour effet de réduire les fruits en puples et d'en extraire les noyaux ;

3° Les pulpes provenant du dénoyautage sont ensuite placées dans des sacs en laine qui seront empilés les uns sur les autres à l'interposition de claies et placés sur les plateaux de presses hydrauliques ou autres. La presse étant chargée, les sacs sont soumis à la pression hydraulique ; les jus et extraits avec leurs matières pectines, pectoses, pectases sont recueillies dans une citerne étanche ;

4° Les jus sont amenés dans une chaudière fermée et portés à une température de 105° centigrades. Cette haute température est indispensable pour coaguler la pectase, principe qui doit être éliminé, attendu qu'il est nuisible aux voies digestives ;

5° Les moûts ou jus sont alors refroidis à 25° centigrades, opération qui se fait à l'abri de l'air, la chaudière restant fermée et par une circulation d'eau froide établie par serpentín placé dans l'appareil de cuisson ;

6° Les moûts ainsi refroidis sont mis en fermenta-

tion par addition de germes de levure prélevés par sélection des ferments des fruits du *Phoënix-Dactylifera*. Cette fermentation se poursuit pendant 6 jours et on observera d'en laisser diminuer la température de 2° centigrades par jour ;

7° Ce travail de fermentation achevé, sans tenir compte de leur degré de densité, les moûts sont de nouveau rendus inertes par une circulation de vapeur lancée dans le serpentín de la cuve qui, à cette fin, est munie d'un serpentín à double voie. La température ayant atteint 65° centigrades, on maintient ainsi les moûts pendant 3 heures. Aussitôt après, les moûts sont de nouveau refroidis par circulation d'eau, pour les ramener de 10 à 12° centigrades ;

8° Les moûts levurés sont introduits alors dans des carafes ou autres récipients se fermant hermétiquement. Après bouchage, ces carafes sont soumises au bain-marie, maintenues pendant 2 heures à 70° centigrades pour assurer un supplément de stérilisation. Les moûts ainsi préparés résistent pendant plusieurs mois à l'abri de l'air, sans entrer en fermentation. A ce moment, le produit constitue la levure ;

9° On rend à la levure toute son action vitale en y incorporant le contenu d'un tube en verre chargé de ferment actif ;

10° Le ferment contenu dans ledit tube est prélevé par voie de sélection d'un moût obtenu des fruits du *Phoënix-Dactylifera* mélangé à un sirop épais de suc saccharine. Un tube de ferment adjoint à chaque carafe de levure y est introduit 24 heures avant le moment auquel on désire faire emploi de la levure.

La levure de dattes à une action physiologique considérablement plus grande et plus énergique que les levures de bière et de raisins, même des pays chauds, étant plus résistantes qu'elles à l'action de la chaleur. Le palmier-dattier croît, en effet, dans des régions tropicales là où non seulement la vigne ne se développe pas, mais y est totalement impossible, ce qui explique la plus grande résistance des ferments des fruits du *Phoënix-Dactylifera*.

350.600. — Procédé de production de composés des amides dialcoylmalonyliques.

Par M. E. MERCK.

D'après les recherches de Emil Fischer et Alfred Diltthey (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 35, 844, 1902), il n'est pas possible, en chimie pratique, de produire des amides dialcoylmalonyli-

ques et des éthers des acides dialcoylmalonaminiques au moyen des éthers dialcoylmaloniques.

Les sels d'ammonium des acides dialcoylmaloniques ne se laissent pas non plus transformer en amides.

D'après les auteurs mentionnés ci-dessus, il n'existe que le chemin par les chlorides d'acide pour arriver à ces produits.

Il a été trouvé à présent qu'il existe encore une seconde méthode très simple pour obtenir les composés des amides dialcoylmalonyliques. Cette méthode consiste à chauffer légèrement les amides cyandialcoylacétiques, les urées cyandialcoylacétiques et les éthers cyandialcoylacétiques avec de l'acide sulfurique concentré.

Exemple 1.

Si l'on chauffe pendant 1 heure au bain-marie 1 partie d'amide cyandiéthylacétique fondant à 121° avec 5 à 10 parties d'acide sulfurique concentré, auxquelles on ajoute de préférence 1 ou 2 parties d'eau, et que l'on verse ensuite le mélange dans de l'eau, il se sépare des cristaux d'amide diéthylmalonylique. Le produit peut être purifié facilement dans de l'eau bouillante. Il est susceptible d'être sublimé et fond à 220° (non corrigé). Aussi par le chauffage avec l'aide de l'acide muriatique, il est possible de transformer l'amide diéthylcyanacétique en amide diéthylmalonylique.

Exemple 2.

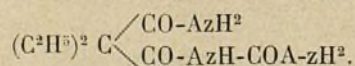
De la même manière, on obtient, à l'aide de l'amide cyandipropylacétique fondant à 153°, l'amide dipropylmalonylique fondant à 214°.

Exemple 3.

L'amide cyandibenzylacétique fondant à 165° donné dans les mêmes conditions l'amide dibenzylmalonylique fondant à 197°.

Exemple 4.

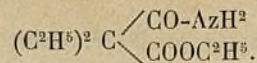
A l'aide de l'urée cyandiéthylacétique on obtient l'amide de l'acide diéthylmalonurique de la formule :



Ce composé se dissout dans de l'eau bouillante et fond à 199°.

Exemple 5.

Les éthers cyandialcoylacétiques peuvent être transformés en éthers dialcoylmalonaminiques à l'aide de l'acide sulfurique concentré :



L'éther diéthylmalomaminique forme des prismes incolores qui fondent à 79° et qui sont très solubles surtout dans l'éther, l'alcool, l'éther acétique et le benzol chauds. L'éther bout à 263° (non corrigé), sans se changer notablement.

349.782. — Procédé de fabrication d'agglomérés de liège.

Par M. FRANCISCO MATAS Y RODÉS.

Les agglomérés de liège sont fabriqués actuellement en prenant de la sciure de liège ou du liège haché, que l'on pétrit en le mélangeant à une matière collante quelconque, puis on presse pour former des blocs ou des plaques. Dernièrement on a employé comme matière collante la nitro-cellulose dissoute dans de l'acétone, mais ce dissolvant est si volatil, qu'il faut mener toutes les opérations avec une grande rapidité afin qu'il ne se solidifie pas avant de les terminer.

La présente invention a pour but de supprimer cet inconvénient : le procédé qui en fait l'objet consiste essentiellement :

1° A faire subir aux blocs ou plaques de liège aggloméré, après qu'ils ont été comprimés, l'action simultanée d'une haute température et d'une forte pression, cela en mettant lesdits blocs dans des moules à parois solides que l'on chauffe à la température convenable. On peut encore obtenir le même résultat, en chauffant les moules pendant la compression ; il est nécessaire d'employer des moules disposés de manière qu'ils puissent subir non seulement la pression exercée par la presse, mais encore celle qui est produite par la dilatation du liège par suite de la haute température qu'il subit pendant la pression.

2° A employer comme dissolvant de la nitro-cellulose, de l'alcool méthylique ou de l'alcool mélangé à de l'acétone, ce qui permet de régler à volonté la volatilité du dissolvant.

3° A ajouter de la gomme laque ou autre résine à la masse résultant du mélange du liège haché avec la matière collante, afin de retarder, au besoin l'évaporation du dissolvant et de donner au produit fabriqué une plus grande cohésion, dureté et imperméabilité.

A la place de la nitro-cellulose, on peut employer éventuellement de la colle animale, du gluten ou autres matières analogues.

Le liège est constitué par de nombreuses cellules microscopiques à parois imperméables, non poreuses, dont le contenu se dilate fortement sous l'influence de la chaleur. Si l'on place maintenant la masse de liège aggloméré dans des moules à parois suffisamment résistantes et que l'on chauffe ces moules chargés, il se produit une pression considérable qui a pour effet de serrer les morceaux de liège les uns contre les autres ; tous les creux se remplissent et l'on obtient une masse homogène de densité uniforme ; le dissolvant de la matière gluante s'évapore en même temps.

Les moules employés pour le chauffage des blocs sont disposés de manière à permettre aux gaz produits par l'évaporation du dissolvant, de s'échapper tout en empêchant une augmentation du volume du bloc. On peut construire ces moules en tôle perforée ou en toile métallique suffisamment résistante ; on peut aussi les faire en fer, fonte ou toute autre matière appropriée, et ménager dans leurs parois les trous ou les fentes nécessaires à l'échappement des gaz ; l'essentiel est que toujours ces moules offrent la résistance suffisante pour empêcher toute augmentation de volume du bloc, bien que celui-ci subisse l'action d'une haute température. Cependant en employant des presses et des moules ordinaires, la pression n'agirait sur la matière que dans un seul sens ; le bloc de liège aggloméré que l'on obtiendrait ne serait pas homogène dans toute sa masse, ce qui serait très défectueux pour certains produits comme, par exemple, les balles pour jeu de paume qui doivent être partout homogènes et comprimées régulièrement.

Lorsqu'il s'agit de fabriquer des objets de ce genre, on donne au moule la forme voulue pour que la pression se produise en deux ou plusieurs sens à la fois, par exemple de haut en bas et de droite à gauche. On pourrait augmenter le nombre des sens dans lesquels la pression est à exercer, mais dans la pratique il suffit de l'exercer dans deux sens perpendiculaires entre eux pour obtenir de bons produits. A cet effet, on munit les deux parties du moule de petits cylindres dont les pistons, par l'action de la presse, compriment la masse dans les deux sens, cela en refoulant dans l'intérieur du moule, la matière contenue dans les cylindres en question, ou bien en pénétrant directement la masse de liège aggloméré. On peut actionner les deux pistons à la fois ou l'un après l'autre, et cela à l'aide de presses et d'autres mécanismes à vis, à leviers ou hydrauliques.

Le procédé peut servir pour fabriquer des agglomérés de liège, quelle que soit leur composition, qu'ils soient formés d'une masse homogène ayant la couleur naturelle du liège ou que l'on y ait ajouté d'autres matières de couleurs différentes, comme par exemple des matières granitiques naturelles ou artificielles, donnant aux produits des aspects les plus variés.

L'emploi d'alcool méthylique ou bien d'alcool mélangé d'éther ou d'acétone, comme dissolvant de la nitro-cellulose, a pour but de retarder la volatilisation du dissolvant ; on peut varier à volonté la volatilité, afin qu'on ait le temps de soumettre la masse de liège aggloméré à toutes les opérations et manipulations nécessaires à la fabrication, avant que la matière collante ne se soit solidifiée tout à fait ; on y arrive en ajoutant de l'alcool en quantité plus ou moins grande.

En ajoutant une certaine quantité de gomme laque ou de résine à la masse de liège aggloméré, celle-ci devient visqueuse et l'évaporation du dissolvant de la matière collante ou de la nitro-cellulose est retardée ; la masse de liège aggloméré devient en même temps plus résistante, plus cohérente, dure et imperméable.

La quantité de gomme laque ou de résine à employer ou à mélanger à la masse de liège aggloméré dépend de l'effet à produire ; l'addition de ces matières est nécessaire surtout lorsque le liège aggloméré est destiné à la fabrication d'isolateurs électriques ou à la fabrication de carreaux pour le pavage de chambres, pour garnitures de murs ou autres usages semblables.

Comme matière collante on peut employer à la place de la nitro-cellulose, de la colle animale ou végétale, soit de la colle ordinaire de menuisier, de la colle de poisson, du gluten, etc. On prépare une dissolution de colle et on y trempe le liège broyé. Lorsque les particules de liège sont assez imbibées de colle, on les enlève du bain et, séparées autant que possible les unes des autres, on les met à sécher au soleil, à l'air libre ou dans un séchoir ; lorsqu'elles sont bien sèches on les introduit dans les moules.

La pression et la chaleur ont pour effet de ramollir la colle, de façon qu'une fois l'opération terminée, les particules de liège forment une masse compacte et très uniforme.

Le liège aggloméré fabriqué par le procédé ci-dessus décrit, présente des qualités supérieures à celle des agglomérés fabriqués jusqu'à ce jour ; il possède

tout à fait les propriétés du liège naturel et offre les mêmes avantages ; il est ainsi hydrofuge, mauvais conducteur de la chaleur et partant insensible aux changements de température, réfractaire, par sa structure, au développement de germes infectieux, très facile à nettoyer, puisqu'il n'est pas poreux, sans compter beaucoup d'autres qualités.

349.833. — **Procédé d'obtention d'hydrocarbures sulfurés.**

COMPAGNIE MORANA

Suivant la présente invention, on fait réagir des cétones et des aldéhydes en présence d'une solution de sulfures métalliques, de polysulfures, de sulfhydrates ou sulfures d'ammonium ; il y a alors substitution du soufre à l'oxygène de la cétone et en même temps condensation sur le groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ de l'aldéhyde, avec élimination d'eau.

Premier exemple

Si l'on fait agir sur 120 grammes d'acétophényle 100 grammes d'une solution à 40 p. 100 de formaldéhyde en présence d'une solution de 400 grammes de sodium ou de 200 gr. de sulfure de potassium ou de 140 gr. de sulfhydrate de potasse dans 3 kilogrammes d'eau, on obtient une huile visqueuse, faiblement colorée en jaune, qui répond à la formule $\text{C}^9\text{H}^8\text{S}$; cette huile n'est pas volatilisée par la vapeur d'eau et peut par suite être séparée de l'acétophényle non encore transformé. Elle est insoluble dans l'eau, l'éther et la ligroïne, difficilement soluble dans l'alcool, facilement soluble par contre dans la benzine. Elle bout, sous une pression de 20 mm., entre 130-140° C. sans se décomposer. Le rendement est d'environ 65 p. 100 de la cétone employée.

Teneur en soufre :

0,0575 gr. du produit donne 0,0897 gr. 30 de SO^4Ba .

Proportion calculée :

21,62 p. 100.

Proportion trouvée :

21,43 p. 100.

Deuxième exemple

Si on remplace l'acétophényle par 180 grammes de benzophényle, on obtient des aiguilles blanches qui se dissolvent facilement dans l'alcool, fondent à 36° C. et répondent à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{S}$. Il est bon, en outre, de faire la réaction en solution alcoolique. Rendement d'environ 55 p. 100.

Teneur en soufre :

0,0539 gr. du produit donne 0,0590 de SO^4Ba .

Calcul :

15,24 p. 100.

Expérience :

15,02 p. 100.

Troisième exemple

Si l'on ajoute 60 grammes d'acétone et 145 gr. de citral aux solutions des combinaisons métalliques sulfurées précédentes, on obtient une huile jaunâtre, sentant légèrement l'ail, de la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{S}$, et bouillant à 150-153° C. sous une pression de 12 mm. Rendement : 75 p. 100.

L'analyse de cette huile donne :

0,1529 gr. du produit fournit 0,4212 gr. de CO^2 et 0,1353 gr. de H^2O .

0,0476 gr. du produit donne 0,0524 de SO^4Ba .

Calculé sur $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{S}$

Trouvé

C	75,00 p. 100	75,08 p. 100
H	9,62 —	9,83 —
S	15,38 —	15,11 —
	<u>100,00</u>	<u>100,02</u>

Ces corps peuvent avoir toutes applications convenables.

349.815. — **Procédé de production de camphène par l'emploi de la nicotine.**

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE POUR LA FABRICATION
DES MATIÈRES PLASTIQUES

Les produits proposés pour réaliser le passage du chlorhydrate de térébenthène au camphène ne donnent pas de résultats bien satisfaisants. Les uns sont d'un prix trop élevé, les autres donnent des sous-produits inutilisables, et tous enfin un rendement très inférieur à la théorie.

Parmi les corps susceptibles de réaliser le dédoublement du chlorhydrate de térébenthène, la nicotine offre de grands avantages. Son état naturel liquide, sa grande solubilité dans l'eau et dans l'alcool, son point d'ébullition élevé et son inaltérabilité complète lorsqu'elle est en présence d'une petite quantité de vapeur d'eau, la rend tout à fait apte au but proposé. En outre, elle se trouve facilement dans le commerce et peut, sans aucune difficulté, être régénérée de ses combinaisons.

Le procédé de transformation du chlorhydrate de térébenthène en camphène faisant l'objet de la présente invention est le suivant :

Le chlorhydrate de térébenthène est placé dans un autoclave avec une quantité de nicotine un peu

plus forte que celle nécessaire théoriquement pour fixer tout l'acide chlorhydrique, et additionné d'une quantité égale à son poids d'alcool.

On chauffe quinze heures au minimum à la température de 210° centigrades. Le chauffage une fois arrêté, on recueille l'alcool qui distille pendant le refroidissement. Celui-ci, complètement chassé, on traite par la plus faible quantité d'eau possible qui dissout le chlorhydrate de nicotine, lequel est extrêmement soluble dans l'eau. Le camphène produit est ensuite obtenu par distillation, par entraînement de vapeur.

La régénération de la nicotine s'obtient facilement par le mode employé habituellement pour ces sortes d'opérations.

351.555. — **Procédé de fabrication de matières inflammables imitant le celluloid dans tous ses emplois.**

Par MM. PROST et MICHEY

L'invention consiste en un procédé de production de matières ininflammables translucides ou opaques remplaçant très avantageusement le celluloid dans tous ses emplois.

La matière première employée est la cellulose nitrée légèrement.

Les dissolvants employés pour dissoudre cette cellulose sont l'alcool et l'éther, le méthylène ou l'acétone auxquels on ajoute, dans les proportions de un à vingt pour cent, soit un chlorure, soit un chlorhydrate ou un sulfate double d'alumine ou de potasse, tels que les chlorures de zinc, de fer, un chlorhydrate d'ammoniaque ou l'alun, cela pour empêcher l'inflammabilité de la matière après sa dessiccation.

Voici comment on opère pour obtenir les produits ininflammables dans les meilleures conditions économiques possibles.

On ntre la cellulose de provenance quelconque dans un bain composé de trois parties d'acide sulfurique et une partie d'acide nitrique, ce qui permet d'obtenir économiquement de la cellulose se dissolvant très bien dans les liquides mentionnés ci-après comme exemples :

1° La cellulose obtenue à l'état voulu est dissoute dans le mélange d'alcool et d'éther additionné de un à dix pour cent ou plus d'un chlorure de zinc ou autre sel.

2° On peut encore dissoudre la cellulose dans le

méthylène additionné dans les mêmes proportions d'un des sels mentionnés.

3° On dissout aussi préféablement la cellulose dans l'acétone additionné également dans les mêmes proportions d'un des sels mentionnés.

Pour faciliter et activer la dissolution et le mélange parfait de la cellulose dans ses dissolvants, on pourra employer un appareil mélangeur et malaxeur de système quelconque, disposé de manière à diviser et malaxer les matières employées d'une façon ininterrompue jusqu'à l'obtention du mélange et de la combinaison parfaite du produit à obtenir.

Le produit obtenu est coulé dans des cuvettes placées dans une étuve hermétiquement close chauffée par des tubes de vapeur. Cette étuve est mise en rapport avec un condenseur ou réfrigérant pour récupérer et condenser les vapeurs du dissolvant employé, afin de faire resservir ledit dissolvant.

Les plaques retirées des cuvettes dans un état de dessiccation convenable sont pressées pour leur donner plus de densité et de nervosité.

Les objets confectionnés avec la cellulose produite dans les conditions stipulées plus haut sont neutralisés superficiellement dans des produits chimiques en rapport avec le produit employé dans le dissolvant pour produire l'ininflammabilité. Par exemple si l'on a employé le chlorure de zinc dans le dissolvant de la cellulose, on traitera les objets provenant de ce genre de produit celluloid, pendant quelques minutes dans un bain de carbonate de soude ou une légère solution de silicate de soude ou de potasse.

En opérant comme ci-dessus on obtient des plaques ou des objets en cellulose qui sont translucides, nodores, ininflammables, opaques ou colorés suivant le mode de préparation adopté.

351.613. — **Procédé de préparation des persulfates par voie électrolytique.**

CONSORTIUM FUR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE G.

Tandis que la préparation du persulfate d'ammonium ne présente pas de difficultés particulières, celle du persulfate de potassium n'a été réalisée jusqu'ici qu'avec de mauvais rendements et celle du persulfate de sodium n'a pas même pu se faire économiquement. Cela tient, en partie, à ce que les sulfates de potassium et de sodium étant bien moins solubles dans l'eau que le sulfate d'ammonium ne peuvent être soumis à l'électrolyse à une concentration aussi élevée que ce dernier sel ; et surtout à ce que, même

dans des conditions de concentration et de densité de courant égales, l'oxydation anodique est bien moindre avec le sulfate de potassium qu'avec le sulfate d'ammonium et bien plus faible encore avec le sulfate de sodium qu'avec le sulfate de potassium.

Or, les inventeurs ont établi que les rendements en persulfate dépendent en première ligne du potentiel à l'anode. Plus ce potentiel est élevé, plus le rendement en persulfate est considérable. Les bons rendements obtenus avec le sulfate d'ammonium proviennent précisément de ce que le potentiel à l'anode est plus élevé avec ce sel qu'avec les solutions des autres sulfates.

En continuant les essais on a trouvé qu'en ajoutant à l'électrolyte de très faibles quantités de certaines substances on peut élever notablement le potentiel anodique et, par suite, le rendement en persulfate. A ce point de vue les ions Fl , Cl , ClO^+ , Cr^{2+} , etc., ont été particulièrement efficaces. Ainsi, tandis qu'avec une électrolyse d'une solution saturée de bisulfate de potassium effectuée à 15°C ., avec une densité de courant de $0,15 \text{ amp. cm}^2$, le rendement en persulfate était de 40 à 50 p. 100 de l'équivalent de courant, ce rendement s'est élevé à :

60 p. 100 en ajoutant 1 volume p. 100 d'acide fluorhydrique à 50 p. 100 ;

69 p. 100 en ajoutant 5 volumes p. 100 d'acide fluorhydrique à 50 p. 100 ;

77 p. 100 en ajoutant 10 volumes p. 100 d'acide fluorhydrique à 50 p. 100 ;

80 p. 100 en ajoutant 20 volumes p. 100 d'acide fluorhydrique à 50 p. 100.

L'élévation du potentiel à l'anode ressort de l'exemple suivant :

Electrolyte : Solution assez concentrée de bisulfate de sodium ; température : 17°C ; densité du courant anodique : $0,2 \text{ amp. cm}^2$.

Temps après le début.	Oxydation p. 100.	Voltage.
15'	5,2	4,00
30'	9,7	4,20
40'	Add ^{on} de 2 CC ³ de HClO^+ à 20 p. 100 25,9	4,30
60'	Add ^{on} de 4 CC ³ de HClO^+ à 20 p. 100 39,7	4,35
100	39,9	
120	Add ^{on} de 4 CC ³ de HClO^+ à 20 p. 100 45,8	4,40

Au cours d'autres essais on a constaté que l'action favorable des additions précitées disparaît graduel-

lement et que dans les électrolyses de longue durée les rendements diminuent considérablement en même temps que le potentiel anodique s'abaisse. On a établi que cette diminution est due à la formation, dans l'électrolyte, de l'acide dit de Caro (acide monopersulfurique). On sait que les persulfates dans une solution fortement sulfurique se transforment graduellement en acide de Caro et d'autant plus rapidement que la solution accuse un degré d'acidité plus élevé. Par exemple, dans une solution saturée de bisulfate et de persulfate de sodium à 15°C ., la teneur en acide Caro augmente d'environ 0,3 p. 100 en 24 heures. Dans une solution additionnée de 10 p. 100 d'acide sulfurique en excès, cette augmentation s'élève, toutes conditions égales, à environ 0,6 p. 100 en 24 heures.

Ainsi qu'il résulte des essais de l'inventeur cet acide Caro est détruit à l'anode en dégageant de l'oxygène et il agit ainsi comme dépolarisant anodique par où le rendement en persulfate doit naturellement diminuer en proportion. Tandis que par exemple l'oxydation anodique est environ 70 p. 100 dans l'électrolyse d'une solution saturée de bisulfate de sodium additionnée de $1/2$ p. 100 de perchlorate de sodium, cette oxydation descend immédiatement à environ 45 p. 100 lorsqu'on ajoute 1 p. 100 d'acide Caro, puis à environ 30 p. 100 pour une nouvelle addition de 1 p. 100 de cet acide.

Cette difficulté peut être tournée ; en détruisant l'acide Caro au fur et à mesure qu'il se forme. Dans ce but, on peut utiliser ce fait bien connu que l'acide Caro constitue à la température ordinaire un oxydant bien plus puissant que l'acide persulfurique et que, par suite, c'est lui qui est détruit le premier par des corps réducteurs.

Si, à une solution de persulfate renfermant de l'acide Caro on ajoute un réducteur en quantité correspondant à la teneur en acide Caro, on peut complètement détruire cet acide sans éprouver la moindre perte d'acide persulfurique. Comme réducteurs conviennent les corps les plus variés ; pour la préparation du persulfate de sodium, le sulfite ou le bisulfite de sodium et l'acide chlorhydrique ou le sel marin se sont le mieux comportés. Ces derniers ingrédients ont une action particulièrement favorable, parce qu'en même temps ils élèvent le potentiel anodique et pour cette raison favorisent l'oxydation.

On procède de préférence comme suit :

Pour une concentration et une acidité données à l'électrolyte, on détermine, une fois pour toutes, la

vitesse de formation de l'acide Caro ; puis, pendant l'électrolyse, on ajoute continuellement à l'électrolyte la quantité de corps réducteur convenable qui est nécessaire à la réduction de cet acide. Il convient d'éviter tout excès d'addition, pour ne pas réduire, en même temps, une partie du persulfate et diminuer ainsi le rendement en persulfate. Si, par suite d'une interruption de l'électrolyse, l'électrolyte s'est enrichi en acide Caro, on peut immédiatement le ramener à un état favorable à l'électrolyse, en y ajoutant la quantité déterminée du corps réducteur.

Exemple : 25 litres d'une solution saturée de bisulfate de sodium additionnée de 125 grammes ou 1/2 p. 100 de perchlorate de sodium ont été électrolysés à 15° C. avec un courant de 25 ampères. La vitesse de formation de l'acide de Caro étant dans ces conditions de 0,3 p. 100 en 24 heures, soit de 3 grammes de NaSO_5 par heure on ajoute toutes les heures à l'électrolyte 4 cm^3 d'acide chlorhydrique à 40 p. 100. Au commencement de l'électrolyse, le rendement en persulfate de sodium était de 68 p. 100, après une électrolyse ininterrompue de huit jours il était de 63 p. 100.

Le procédé qui vient d'être décrit peut, évidemment s'appliquer à la préparation de tous les autres persulfates.

352.041. — Procédé pour solidifier l'eau de Cologne et toutes espèces de parfums.

Par M. ALFONSO DE BIRAZEL.

La présente invention a pour objet un procédé spécial permettant de solidifier l'eau de Cologne et toutes classes de parfums.

La mise en œuvre du procédé se réalise de la façon suivante :

Manière de solidifier. — Dans une chaudière *ad hoc*, on fait une pâte composée de :

Acide stéarique	25 kilogr.
Huile de palme blanche	55
Huile de ricin	20
Alcool rectifié	60
Lessive de soude caustique à 38° B	50
Sucre blanc	20
Eau distillée	20
Glycérine	40

On fond les matières grasses et lorsqu'elles accusent une température de 50°, on ajoute la lessive et l'alcool. Une fois ces matières bien mélangées, on

ajoute l'eau distillée, le sucre et la glycérine à une température de 40° C. On laisse refroidir et on obtient une pâte dure.

C'est ce produit qui sert à solidifier l'eau de Cologne.

Naturellement, on peut solidifier l'eau de Cologne faite avec n'importe quelle formule, mais j'emploie la suivante :

Alcool de vin à 40° C.	1 litre
Néroli Pétale Bigarade	40 gr.
Essence de romarin	2
Essence de bergamotte	4
Essence d'orange	5
Essence de limon	5

ce qui donne une eau de Cologne de première qualité.

Pour la solidifier, on met, dans une chaudière au bain-marie, 20 grammes de la préparation précédente pour chaque 1.000 grammes d'eau de Cologne. On fait chauffer jusqu'à 200 ou 250° B. On retire ce mélange liquide de la chaudière, on le met dans des tubes de verre de la grandeur des caisses qui contiennent l'eau de Cologne solidifiée, et on laisse refroidir. Lorsque le mélange est complètement refroidi, il est dur, et alors on le coupe de la dimension que l'on désire. Cette eau de Cologne solidifiée brûle parfaitement ; on l'emploie dissoute dans l'alcool ou dans l'eau, ou simplement en se frottant avec, les mains ou la partie du corps que l'on désire laver. Elle lave parfaitement, car l'on sait que l'alcool nettoie. Elle sert de pâte dentifrice ; elle rafraîchit la tête en cas de douleurs ou de névralgies ; sous forme de pastilles, elles peuvent, en les faisant brûler, être employées pour chauffer les pinces ou les fers à friser, etc. On solidifie également l'eau de Cologne avec 15 0/0 environ de savon de soude pur dissous dans l'alcool, mais le mélange est blanc et d'aspect gras. Néanmoins, n'importe quel procédé peut être employé pour solidifier l'eau de Cologne, soit avec un savon neutre, soit avec un savon de soude ; on peut également employer une pâte quelconque contenant de la lessive ou toute autre matière servant à la fabrication du savon. Par le même procédé, on solidifie naturellement toutes sortes d'essences et de parfums.

352.049. — Procédé de préparation des carbonates de plomb.

Par HEYL et Co, et M. ADOLF WULTZE.

L'invention a pour objet un procédé de prépara-

tion de carbonates de plomb neutres ou basiques, propres à servir comme couleur blanche, où l'on traite des dissolutions d'acétate de plomb par l'acide carbonique.

Si l'on fait passer de l'acide carbonique dans une dissolution diluée d'acétate de plomb, il se forme un précipité de carbonate de plomb cristallin contenant 16 p. 100 environ d'acide carbonique. Si l'on fait passer de l'acide carbonique dans une dissolution diluée d'acétate de plomb basique, il se forme un précipité de carbonate de plomb basique ayant une teneur de 13 à 14 p. 100 environ en acide carbonique.

Si, d'une part, on fait passer de l'acide carbonique sous pression dans une dissolution diluée d'acétate de plomb, il se forme également un précipité de carbonate neutre ayant une teneur de 16 p. 100 environ en acide carbonique. De même, et c'est là une chose digne de remarque, si l'on fait passer de l'acide carbonique sous forte pression dans de l'acétate de plomb basique, il se forme un carbonate de plomb neutre, ayant une teneur de 16 p. 100 environ en acide carbonique.

Tous les carbonates ainsi produits se prennent en cristaux plus ou moins grossiers et sont impropres à servir comme couleur, car ils ne couvrent pas bien et sont dépourvus de tout pouvoir lumineux.

L'expérience montre que le degré de pression et la basicité de la dissolution de plomb n'ont que peu d'importance en ce qui concerne l'obtention de l'état physique indispensable pour que le carbonate de plomb puisse servir comme couleur, mais qu'au contraire, la façon dont se produit le contact de l'acide carbonique et des dissolutions d'acétate de plomb est prédominante.

C'est en partant de cette idée, qui constitue la base de l'invention, qu'il a été établi que si, pour la précipitation, on n'amène l'acide carbonique sous haute pression, que pendant un laps de temps très court, une fraction de seconde par exemple, en contact avec le liquide, on évite complètement la formation d'un précipité grossièrement cristallin et on obtient la précipitation des carbonates de plomb qui surpassent en blancheur et en pouvoir couvrant les meilleures sortes du commerce; une telle précipitation se produit, que les dissolutions d'acétate de plomb soient basiques ou neutres.

Le présent procédé consiste à faire arriver l'acide carbonique dans les dissolutions d'acétate de plomb dans des conditions telles qu'il règne déjà, au bout de trois quarts de seconde par exemple, une pression

de 1 atmosphère à l'endroit où se fait la précipitation.

Bien des moyens peuvent être employés pour obtenir ce résultat. C'est ainsi par exemple qu'on peut faire rencontrer dans un injecteur l'acide carbonique sous pression et les dissolutions de plomb; on peut encore réaliser le procédé en établissant subitement la communication, au moyen d'une grande soupape, entre le récipient de précipitation où se trouvent les dissolutions d'acétate et un réservoir contenant la quantité voulue d'acide carbonique sous une pression de 3 à 4 atmosphères. On réalise en tous les cas, une précipitation si rapide qu'on obtient un carbonate parfaitement amorphe et couvrant bien.

Comme on l'a dit plus haut, le procédé permet d'obtenir ces précipités aussi bien au moyen des dissolutions neutres que des dissolutions basiques des acétates. Il permet de préparer, à volonté, suivant les besoins du commerce, un carbonate neutre ou un carbonate basique au moyen des dissolutions d'acétate de plomb basique. Suivant qu'on admet l'acide carbonique jusqu'au point où l'acétate de plomb basique devient neutre, ou commence à devenir faiblement acide, ou qu'on pousse l'action de l'acide carbonique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité dans la solution, on obtient des carbonates basiques ou neutres. Dans le dernier cas, l'acide acétique devenant libre semble dissoudre l'hydrate précipité en donnant à nouveau une solution d'acétate de plomb, aux dépens de laquelle se forme le carbonate neutre. On peut encore, en employant des dissolutions plus fortes ou plus faibles, qui se comportent de la même manière au point de vue de la blancheur et du pouvoir couvrant du produit final, préparer suivant la demande, de la céruse ou lourde ou légère. Les essais faits avec les procédés de fabrication actuellement en usage ont montré qu'aucun d'eux ne permettait d'obtenir de la céruse possédant les mêmes qualités.

- 352.598. — Sine (W.-R.) et Rossenthal (J.-S.). — Perfectionnements apportés à la fabrication d'articles de caoutchouc.
 352.462. — Löffler (O.) et Weidle (W.). — Matière filtrante.
 352.516. — Société A. Langumier et G. Buchet. — Filtre mécanique.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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