

# 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° 489

TOME XVI

SEPTEMBRE 1903

### LE CELLULOID ET SA FABRICATION

(Suite)

2° *Blanchiment de la nitro-cellulose.* — La pyroxyline après un trempage suffisant est déchiquetée dans une pile analogue à celles de l'on emploie pour le raffinage de la pâte à papier. On fait d'abord arriver de l'eau dans l'augé de la pile jusqu'à la moitié de la hauteur, puis on introduit progressivement le papier nitré. On traite dans une pile le produit de la nitrature de 150 kgr. de papier. Le tambour déchiqueteur est abaissé peu à peu jusqu'à ce que la matière soit réduite en une pulpe presque défibrée. Il n'y a pas avantage à pousser ce défibrage trop loin car il y aurait une perte sensible de matière lors des lavages subséquents. L'opération dure 2 à 3 heures compris le chargement et la vidange de la pile. La pulpe ainsi obtenue est amenée au moyen d'une pompe centrifuge dans la cuve de blanchiment. Cette cuve, en bois, et munie d'agitateurs à chicanes est d'une capacité de 8 à 9.000 litres. On emploie aussi des cuves en ciment doublées de plomb; ces cuves sont divisées en deux compartiments jumeaux et rectangulaires réunis à une de leurs extrémités par une partie semi-circulaire; les pentes de ces deux compartiments sont inverses. Une pompe à hélices puise la pulpe à l'extrémité de l'un des

canaux qui constitue la partie la plus basse de la cuve et la rejette à l'extrémité de l'autre qui est plus élevée.

La circulation de la pâte dans la cuve est donc continue.

Le fond des cuves est dans les deux cas garni de carreaux égoutteurs qui permettent de faire écouler l'eau par une vanne de vidange après chaque lavage ou chacune des phases du blanchiment qui sont les suivantes :

1° On égoutte l'eau provenant avec la pulpe de la pile raffineuse ;

2° On remplit d'eau la cuve et on ajoute du permanganate de potasse (300 à 600 grammes par 100 kgr. de papier).

Le sel a été préalablement dissous dans une petite quantité d'eau et la solution filtrée sur du coton de verre.

On met en route la pompe à hélices de façon à bien répartir la solution de permanganate dans la masse; on ajoute alors de l'acide chlorhydrique (4 à 6 kgr. p. 100 kgr. de papier). Après une heure de contact, on arrête la pompe et on vidange l'eau de la cuve.

3° On remplit d'eau, on met la pompe en route, on fait ainsi un lavage. On évacue l'eau et on recommence les lavages jusqu'à ce que celle-ci soit incolore.



Afin d'éviter la coloration intense des eaux résiduaires par le permanganate, on fait écouler dans l'égout en même temps que celles-ci une solution de sulfate ferreux qui réduit le permanganate en excès.

4° On remplit d'eau et on ajoute une solution d'hypochlorite de sodium (3 à 5 kgr. pour 100 kgr. de papier); on fait tourner la pompe une heure ou deux et on laisse en contact aussi longtemps que possible, ordinairement une nuit.

5° On vide le bain d'hypochlorite; on remplit d'eau, on met la pompe en route et l'on ajoute du bisulfite de soude en solution saturée (3 à 4 kgr. pour 100 kgr. de papier). On laisse tourner une heure et on vide.

6° On remplit d'eau et on fait des lavages successifs jusqu'à neutralité parfaite des eaux constatée à la phthaléine et une goutte de soude décime-normale.

Ces différents traitements chimiques ont pour but de débarrasser la nitro-cellulose des matières colorantes d'origine organique et surtout de l'oxyde de fer provenant de l'attaque des appareils servant à la nitration, impuretés qui donneraient plus tard au celluloïd une teinte jaunâtre désagréable à l'œil. Toutefois on peut se dispenser de ces traitements et se contenter de simples lavages à l'eau pour la fabrication de certaines matières communes qui n'exigent pas une transparence parfaite. Il y a lieu cependant de bien débarrasser le papier nitré de toutes traces d'acides libres avant son passage à la pile raffineuse, car c'est principalement dans cette machine où, par suite de l'attaque des couteaux, il se charge d'oxyde de fer dont il est très difficile de le débarrasser plus tard.

La pulpe blanchie ou non est envoyée à l'aide d'une pompe à hélices ou d'une pompe centrifuge dans la pile laveuse. Celle-ci est constituée par une cuve oblongue en ciment divisée en trois compartiments communiquant à l'une de leurs extrémités par une partie semi-circulaire. A la partie inférieure du compartiment médian est adaptée une pompe à hélices qui aspire la pâte et la rejette par deux canaux supérieurs dans les deux compartiments latéraux dans lesquels, par suite de pentes convenables, elle circule puis revient dans le compartiment médian. Au milieu de celui-ci tourne un cylindre constitué par un arbre muni d'aubes ou palettes enveloppées par une toile métallique très fine. Ce cylindre qui plonge à moitié dans le liquide enlève à chaque rotation, en même temps qu'une partie de l'eau, le

papier non ou insuffisamment nitré qui par suite des opérations précédentes se trouve réduit à l'état de farine et qui nuirait plus tard à la transparence du celluloïd. Le liquide et la farine entraînés par les aubes du cylindre sont rejetés à l'égout par une tubulure pratiquée dans l'axe. Un robinet placé à l'extrémité de la cuve entretient une circulation d'eau continue dans l'appareil.

Lorsque le lavage est jugé suffisant, on ferme, au moyen de papillons, l'orifice des deux canaux distributeurs et, à l'aide de la même pompe à hélices, la pâte est élevée par une conduite verticale dans le sablier.

Cet appareil consiste essentiellement en un plan incliné formé d'une série de rigoles en bois placées côte à côte, chaque rigole ayant une de ses parois mitoyenne avec sa voisine; les pentes de ces rigoles sont alternées deux à deux et la cloison médiane qui les sépare s'arrête à 20 centimètres de chaque extrémité de sorte que le liquide tenant en suspension la nitro-cellulose est forcé de parcourir chaque rigole avant d'arriver à l'extrémité de l'appareil. De plus, sur le parcours de ces canaux sont disposés de place en place de petits barrages s'arrêtant à la moitié de la hauteur et qui retiennent les corps lourds (graviers, clous, etc.) qui souillent ordinairement la pulpe. Après chaque opération on débarrasse le sablier de ces impuretés en le lavant à grande eau après avoir enlevé les barrages mobiles.

La pâte ainsi nettoyée tombe dans des bacs égoutteurs en pitch-pin dont le fond est garni de carreaux en grès percés de petits trous. Après égouttage suffisant, on essore dans une turbine dont le panier percé de trous de 2 mm. est animé d'une vitesse giratoire de 1.800 tours à la minute. La pulpe n'est pas mise directement dans le panier de l'essoreuse mais placée dans des sacs en étamine.

Après un essorage, cette pulpe contient encore 35 à 40 0/0 d'eau environ.

3° *Broyage et dessiccation.* — On passe alors la nitro-cellulose dans un moulin désagréateur qui brise les mottes formées par l'essorage et divise les petits bouchons susceptibles d'avoir pris naissance par suite de l'agglomération de plusieurs fragments de pulpe, bouchons qui comprimés par la suite formeraient des parties très difficilement solubles dans l'alcool camphré et seraient la source de nombreux points blancs dans le celluloïd. Ce broyage est donc une opération très importante et que cependant certains fabricants négligent à tort ne se rendant pas suffi-



samment compte que de là proviennent les imperfections de leurs produits.

La pulpe broyée est mise en galettes rectangulaires de  $45 \times 57$  centimètres environ, soit par moulage à l'aide d'une presse hydraulique dont le piston porte un plateau muni d'un cadre en fer dans lequel on étale la matière que vient presser un piston rectangulaire fixé au sommier de la presse; soit plus simplement en enveloppant la pulpe dans des toiles minces de coton ou mieux de lin de façon à en former des paquets rectangulaires contenant la quantité de pulpe nécessaire pour une galette.

On empile une certaine quantité de ces paquets sur un chariot muni de 4 tiges perpendiculaires en fer formant guides. Entre 10 ou 15 de ces paquets on intercale un plateau en zinc ou mieux en cuivre de 2 à 3 mm. d'épaisseur, puis amenant le chariot sur le piston d'une presse hydraulique qui vient affleurer le sol, on comprime le tout, les guides du chariot passant par des ouvertures pratiquées à cet effet dans le sommier de la presse. Tandis qu'un chariot est sous presse, on charge d'autres paquets de pulpe sur un deuxième chariot qui viendra prendre ensuite la place du premier.

Une certaine quantité d'eau est exprimée par cette première pression, les galettes obtenues sont alors placées avec leur toile enveloppe entre des doubles de toile de coton épaisse et absorbante et pressées de nouveaux sous une pression de 35 kilog. environ par centimètre carré de matière. On abaisse la presse, on remplace les toiles humides par de nouvelles toiles sèches et on renouvelle cette opération jusqu'à ce que la nitro-cellulose, ayant cédé presque toute son eau aux toiles, n'en renferme plus que 5 0/0 environ, ce qui exige 14 à 15 pressages. Les toiles qui ont servi à ces opérations sont séchées au fur et à mesure dans une étuve *ad hoc* formée d'une chambre en maçonnerie dans laquelle elles sont étendues sur des bâtons; une circulation de vapeur entretient dans cette étuve une température de 60 à 70°. Ce mode de séchage est long et coûteux exigeant une main-d'œuvre considérable, on y substitue dans certaines usines allemandes le séchage à l'alcool.

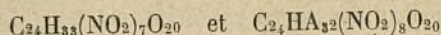
La pulpe essorée, c'est-à-dire contenant encore 35 à 40 0/0 d'eau, est lavée dans un cylindre vertical garni à la base d'une toile métallique par un courant d'alcool à 94°. L'alcool dénaturé au méthylène a l'inconvénient de dissoudre partiellement la nitro-cellulose aussi ce procédé n'est-il guère compatible en France avec les exigences de la régie qui obligerait l'industriel désireux d'employer un mode

de dénaturation autre à se soumettre à des formalités et à une surveillance onéreuses et gênantes. En Allemagne, l'alcool industriel servant à la fabrication du celluloïd est dénaturé par une addition d'essence de térébenthine.

On fait couler l'alcool sur la pulpe jusqu'à ce que le liquide sorte de l'appareil limpide. L'alcool additionné d'essence de térébenthine a en effet la propriété de se troubler en présence d'une petite quantité d'eau. La pulpe est alors soumise à l'action d'une presse hydraulique dans un panier en cuivre percé de petits trous. L'alcool ainsi exprimé et celui provenant du lavage sont soumis à la rectification dans un alambic ordinaire. On conçoit qu'on peut, par ce procédé, amener la nitro-cellulose à ne plus renfermer que la quantité d'eau réglementaire, c'est-à-dire 5 0/0 environ, et une certaine quantité d'alcool à 94° qu'il est facile de déterminer par un dosage.

Nous verrons tout à l'heure que la nitro-cellulose ainsi préparée est, par la suite, travaillée différemment de celle séchée par le procédé ordinaire.

Quel que soit son mode de préparation, la nitro-cellulose obtenue et qui va servir de base à la préparation du celluloïd doit renfermer de 10, 8 à 11 0/0 d'Az; c'est-à-dire qu'on peut la considérer comme un mélange d'éthers hepta et octonitriques de la cellulose :



Un trop haut degré de nitration donnerait des produits qui se dissoudraient mal dans l'alcool camphré et ne présenteraient pas la plasticité désirable pour être convenablement mélangés et laminés. Au contraire une diminution dans la teneur en azote donnerait une nitro-cellulose friable, en partie soluble à l'eau — ce qui causerait une notable diminution du rendement — et formant avec l'alcool camphré une pâte molle, sans nerf et sans élasticité, donnant un celluloïd louche et incomplètement transparent.

Les nitrations doivent donc être surveillées attentivement et contrôlées fréquemment par l'analyse chimique tant des bains de nitration que de la nitro-cellulose obtenue. Le rendement du papier en nitro-cellulose est de 135 à 140 0/0.

4° *Mouillage et gélatinisation.* — Les galettes de nitro-cellulose sèche sont concassées en fragments de 4 à 5 centimètres par passage entre deux cylindres en bronze armés de dents et tournant en sens contraire. Toutefois ce mode de broyage, quoique employé dans la plupart des usines n'est pas exempt de dangers. Un corps dur peut se trouver par hasard



dans la matière et déterminer par frottement l'inflammation du produit. Nous avons été témoins d'un accident de ce genre. Aussi préfère-t-on quelquefois déchiquter les galettes à la main. Ce procédé n'est pas non plus sans inconvénients car les ouvrières préposées à ce travail absorbent des poussières qui, indépendamment d'une action chimique possible, sont physiquement très irritantes pour les organes respiratoires, et, si le danger est moins patent, il n'en n'est peut-être pas moins grave.

75 à 80 kgr. de cette nitro-cellulose concassée sont placés dans une boîte évasée en bois doublé de zinc ou mieux en tôle étamée puis arrosée avec 106 à 110 0/0 d'alcool camphré.

L'alcool camphré a été préparé préalablement en faisant dissoudre, dans des réservoirs de 1.500 litres de capacité environ, 320 kgr. de camphre dans 400 litres d'alcool dénaturé à 94°.

Sous l'influence de l'alcool camphré ajouté, la nitro-cellulose est partiellement dissoute, gélatinisée plutôt et les fragments s'agglutinent les uns avec les autres de façon à constituer, après 12 ou 24 heures de trempage, une masse assez semblable à un pain de nougat. Les portions périphériques seules sont gélatinisées et transparentes et le centre des fragments est resté sec et blanc.

5° *Laminage.* — Le pain est divisé à l'aide de couteaux et de pinces en fragments de 5 à 6 kg. et porté entre les deux cylindres légèrement chauffés d'un laminoir. On maintient la température entre 50 et 60° au moyen d'une circulation de vapeur. Peu à peu sous l'influence de la chaleur et du travail mécanique, la matière se ramollit, les fragments non pénétrés s'écrasent et s'imbibent à leur tour du dissolvant de façon à former bientôt une masse homogène, translucide et plastique. On charge 20 kgs de matière environ sur un laminoir. Si l'on se propose d'obtenir du celluloïd coloré, la matière colorante est ajoutée à l'alcool camphré lors du mouillage s'il s'agit d'une couleur soluble dans ce véhicule ; s'il s'agit d'une couleur en poudre (blanc de zinc, noirs, ocres, etc.) elle est ajoutée sur le laminoir délayée dans un peu d'alcool camphré faible ou même d'alcool dénaturé.

Dans les deux cas, on malaxe en retournant la feuille de matière sur le laminoir jusqu'à parfaite homogénéité de la masse, c'est-à-dire jusqu'à ce que tous les fragments de nitro-cellulose soient dissous et que la matière ait acquis une teinte uniforme, ce qui exige 35 à 40 minutes environ.

On retire la matière du laminoir en feuille de 20

à 25 millimètres d'épaisseur, on la dépose sur une table et on la découpe en plaques rectangulaires aux dimensions du coffre de la presse à blocs, c'est-à-dire 135 × 65 centimètres environ ; dimensions qui varient dans chaque usine.

Au moment du coupage on tient ces dimensions un peu plus fortes spécialement sur la longueur à cause du retrait que subit rapidement la matière laminée en se refroidissant, dans le sens où elle a été étirée principalement.

80 kgr. de nitro-cellulose mouillés avec 106 à 108 0/0 d'alcool camphré donnent environ 140 kgr. de matière laminée.

On voit que pendant le laminage une notable proportion d'alcool et de camphre s'évaporent en pure perte. On peut précisément diminuer la quantité d'alcool et surtout de camphre inutilisés quand on sèche la nitro-cellulose par le procédé à l'alcool dont nous avons parlé plus haut. Nous avons vu que la nitro-cellulose contient encore après expression une certaine quantité d'alcool dont elle est intimement pénétrée, on y ajoute alors la quantité de camphre en poudre strictement nécessaire pour obtenir la plasticité désirable et on mélange le tout dans un malaxeur clos du système Werner et Pfeleiderer.

Cet appareil se compose d'une auge en fonte formée de deux demi-cylindres ayant une génératrice commune. Dans cet auge, munie d'une double enveloppe dans laquelle on peut faire circuler de la vapeur, tournent deux palettes hélicoïdales forées intérieurement et chauffées également par une circulation de vapeur. Ces palettes peuvent être actionnées alternativement dans les deux sens au moyen d'un appareil de réversion. Le malaxeur est fermé pendant la marche au moyen d'un couvercle hermétique.

On peut même y adapter une tubulure d'aspiration communiquant avec une pompe à vide qui entraîne dans un réfrigérant les vapeurs d'alcool produites pendant l'opération. A l'aide de cet appareil, la nitro-cellulose se trouve pénétrée par le dissolvant d'une façon rapide et parfaite et avec le minimum de pertes, ce qui est à considérer si on songe au prix actuellement élevé du camphre.

La matière sortant du malaxeur doit cependant être passée au laminoir pour être mise en feuilles ou pour subir les différentes manipulations ayant pour but l'obtention de dessins variés tels que les imitations d'écaille jaspée, ambres veinés, onyx, etc... ; mais la durée de cette opération est alors considérablement réduite ; aussi l'introduction du séchage



à l'alcool et l'emploi du malaxeur constituent-ils un intéressant progrès apporté à l'industrie du celluloid.

Même dans les usines qui emploient le séchage à la presse et aux toiles, le malaxage, à froid d'abord, puis à chaud et en vase clos permet une notable économie de temps et de dissolvant pour la gélatinisation de la nitro-cellulose ; aussi compte-t-on les très rares usines dans lesquelles la routine triomphante — cette vertu ? bien française — s'est opposée jusqu'ici à son adoption.

La matière sortant du laminoir est criblée d'une multitude de petites cavités formées par l'évaporation d'une partie du camphre et de l'alcool ; c'est pour combler ces lacunes et souder parfaitement les molécules entre elles qu'on fait subir au celluloid l'opération suivante.

6° *Compression à chaud.* — Les feuilles de matière laminée sont empilées les unes sur les autres jusqu'à concurrence de 130 à 140 kgr. — ce qui fait 6 à 7 feuilles — dans le coffre d'une presse hydraulique spéciale. Cette machine se compose d'un cadre en fonte de 135 centimètres de longueur, sur 65 de large et 30 de hauteur intérieurement.

Ce cadre, à doubles parois espacées de 20 centimètres, forme un tube prismatique creux fixé sur les deux colonnes de la presse à mi-hauteur de celles-ci. Un plateau fixé sur le piston et pénétrant dans ce cadre en forme le fond, tandis que le chapeau pouvant être à volonté élevé ou abaissé à l'aide d'un mouvement hydraulique, vient le clore en haut. Le plateau du fond et le chapeau sont forés, de façon à pouvoir être chauffés comme le cadre lui-même par une circulation de vapeur ou mieux d'eau chaude.

La matière étant introduite dans la presse, on bloque celle-ci en montant le piston inférieur après avoir abaissé le chapeau et l'avoir fixé au moyen d'écrous et on chauffe sous pression pendant 7 heures environ à une température voisine de 80°.

La pression effective est de 17 à 20 kgr. par centimètre carré sur la matière.

Après ce temps on substitue à l'eau chaude une circulation d'eau froide qu'on laisse subsister 7 autres heures, toujours sous pression. On débloque alors.

Le celluloid n'a pas été placé directement sur le plateau de la presse, mais sur une plaque mobile en fonte, striée de rainures dans lesquelles s'introduit un peu de matière en sorte que le bloc de celluloid fait corps avec elle.

7° *Débitage et dessiccation.* — Le bloc sortant de presse est abandonné quelque temps au repos dans

un endroit frais, de préférence sous un mince filet d'eau courante, afin de permettre à la matière de se raffermir suffisamment. Il est ensuite fixé, par l'intermédiaire de la plaque en fonte qui le supporte, sur le plateau de la machine à découper ou *raboteuse*. Cette machine est assez semblable à la raboteuse à métaux ordinaire ; elle en diffère par la substitution au chariot porte-outil d'une lame transversale devant laquelle le bloc de celluloid vient présenter sa tranche. La table de la raboteuse, et par suite le bloc qu'elle supporte, sont animés d'un mouvement de va-et-vient obtenu par une vis sans fin tournant alternativement dans un sens et dans l'autre. On conçoit qu'à chaque voyage la lame fixe découpe dans le bloc une feuille dont l'épaisseur dépend de l'abaissement plus ou moins grand de cette lame. Si à chaque voyage on abaisse la lame de 1 millimètre, on obtient des feuilles de 1 millimètre d'épaisseur, etc...

On continue ainsi jusqu'à découpage complet du bloc. Au fur et à mesure du découpage, les feuilles sont étalées entre des claies afin d'éviter qu'elles ne se collent entre elles car la matière est encore molle, contenant un excès d'alcool camphré.

Lorsque après 24 heures elles sont suffisamment raffermies, on les suspend dans une étuve chauffée à 40° où on les laisse 8 à 15 jours et même plus suivant leur épaisseur.

Les feuilles de celluloid sortant du séchoir ont subi un certain retrait et se sont légèrement déformées par suite de la dessiccation, on les redresse en les pressant entre les plateaux d'une presse hydraulique dite *presse à redresser*.

Cette presse comporte 5, 6 ou 8 plateaux perforés pouvant être chauffés par un courant de vapeur ou refroidis par circulation d'eau froide.

Lorsque le piston de la presse est abaissé, ces plateaux sont maintenus à un écartement convenable par 4 supports à crémaillère. On introduit alors les feuilles de celluloid entre ces plateaux dont on a soin de les séparer par des feuilles de laiton. On monte la presse et on chauffe vers 80°. Les feuilles de celluloid se ramollissent sous l'influence de la chaleur et s'aplanissent sous celle de la pression, on fait alors circuler de l'eau froide dans les plateaux et lorsque l'on juge la matière suffisamment raffermie on abaisse le piston et on retire les feuilles de celluloid qui sont prêtes à être livrées au commerce.

Si on désire obtenir le celluloid en baguettes, on substitue au couteau transversal de la raboteuse un chariot porte-outil en tous points semblable à celui



d'une raboteuse à métaux. On y adapte un emporte-pièce en acier à profil circulaire et de diamètre convenable.

Pour les feuilles, comme pour les baguettes ou *joncs*, on découpe la matière suivant une épaisseur un peu plus forte que celle qu'on se propose d'obtenir en tenant compte du retrait qui se produit fatalement pendant la dessiccation.

On peut aussi obtenir le celluloid sous forme de tubes en comprimant la matière sortant du laminoir dans un cylindre en bronze muni d'une double enveloppe et chauffé à la vapeur.

Ce cylindre porte à l'une de ses extrémités une filière au centre de laquelle une broche détermine l'épaisseur à donner aux parois du tube ; le tube sortant de la filière est sectionné suivant les longueurs commerciales courantes, puis ses parties étalées sur des claies et séchées à basse température pour éviter qu'elles ne se déforment ; on les mandrine au besoin après dessiccation en ramollissant d'abord la matière dans l'eau chaude.

On redresse de même les joncs ou baguettes en les trempant dans de l'eau chauffée vers 80-90° et les roulant par cinq ou dix sur une table froide.

Telle est rapidement esquissée la fabrication du celluloid, fabrication susceptible encore de nombreux perfectionnements dont l'exposé comporterait la matière d'un volume que nous nous proposons de publier à son heure.

LOUIS AIMOND.

## CONGRÈS DE CHIMIE

EXPOSITION UNIVERSELLE DE LIÈGE 1905

(Suite)

### Méthode rapide pour la détermination des métaux du groupe de l'arsenic (or et platine non compris).

Par O. MATERNE, Pharmacien,  
Assistant à l'Ecole supérieure des Textiles, Verviers.

La séparation de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain, exige parfois un temps assez long pour être faite avec exactitude, surtout quand il faut séparer totalement l'antimoine de l'étain par précipitation par le fer.

J'ai tâché de séparer plus rapidement les sulfures de ces métaux par l'emploi de dissolvants acides, employés à des concentrations différentes. Ainsi

faite la séparation n'était pas suffisamment tranchée.

J'examinai alors l'action des alcalis caustiques et des sels alcalins. Les sulfures arsénieux, antimonieux et stanneux sont différemment solubles dans la solution d'hydrate sodique à 10 0/0. Le sulfure arsénieux est très soluble à froid, le sulfure antimonieux l'est un peu moins, et le sulfure stanneux l'est très peu, davantage à chaud.

La solution de carbonate sodique à 5 0/0 dissout à chaud les sulfures d'arsenic et d'antimoine. La dissolution du premier est stable, tandis que celle du second se précipite par refroidissement. Le sulfure d'étain ne se dissout pas à froid, mais légèrement à chaud. Il y a donc gradation dans ce pouvoir dissolvant, c'est-à-dire, que le sulfure dont le métal est le plus métalloïdique, soit le plus négatif, réagit le plus rapidement avec l'alcali, et inversement.

Il n'était guère pratique d'appliquer cette propriété à la séparation. Même en employant des solutions d'alcalis à des concentrations et températures différentes, la dissolution totale de l'un des sulfures amène toujours la dissolution partielle des autres.

J'ai alors songé à utiliser pour ces sulfures des dissolvants à alcalinité différente ; ceux dont l'alcalinité est la plus faible conviendraient au métal le moins positif, et ceux dont l'alcalinité est la plus forte s'appliqueraient au métal le plus positif.

Sur chacun de ces sulfures j'ai essayé, à différentes concentrations et températures, les solutions de chromates et bichromates alcalins, silicate sodique, borate sodique, bicarbonates et carbonates alcalins, l'ammoniaque et enfin différents sels alcalins d'acides organiques. Mon choix s'est arrêté comme suit :

La solution de borax (pyroborate sodique) à 2 0/0, comme dissolvant de  $As_2S_3$  ;

La solution de carbonate sodique sec à 5 0/0, comme dissolvant de  $Sb_2S_3$  ;

La solution d'hydrate sodique à 10 0/0, comme dissolvant de  $SnS$ .

La solution de borax à 2 0/0 dissout le sulfure d'arsenic à la température voisine de l'ébullition ; la dissolution obtenue, colorée en jaune pâle, est stable même après refroidissement. Elle précipite son sulfure en jaune pur, floconneux, par addition d'un acide. Cette précipitation qui n'est que partielle, devient totale par l'action de l'acide sulfhydrique. Le sulfure d'antimoine peu soluble à chaud dans le borax, l'est encore moins à froid.

La solution de carbonate sodique sec, à 5 0/0 dissout



le sulfure d'antimoine à ébullition naissante. La solution obtenue est incolore et précipite du sulfure orange-brun par refroidissement. On peut en précipiter du sulfure rouge-orange pur, par addition directe à la dissolution chaude, d'un acide ou même simplement de chlorure ammonique. Cette précipitation partielle devient totale sous l'action de l'acide sulfhydrique. Le sulfure d'étain est insoluble dans la solution froide de carbonate.

La solution d'hydrate sodique à 10 0/0 dissout le sulfure stanneux à ébullition vive, la solution obtenue est stable. On en précipite le sulfure floconneux, brun, rougeâtre par transparence, par addition d'un acide ou de chlorure ammonique. La précipitation est partielle et devient totale par l'acide sulfhydrique.

En général, l'addition de chlorure ammonique favorise le dépôt des précipités de sulfures obtenus par reprécipitation de leur solution alcaline. Il rend les sulfures voisins plus insolubles dans le dissolvant spécial à chacun d'eux. Enfin il empêche la transformation du sulfure stanneux grenu en sulfure colloïdal passant au travers du filtre.

Les sulfures obtenus sont floconneux et suffisamment caractérisés par leur coloration. On peut toutefois pousser plus loin l'identification en appliquant les réactions connues.

#### A. — Détermination qualitative

**Procédé.** — Les sulfures des métaux du groupe de l'arsenic sont obtenus d'après la méthode ordinaire, par précipitation par l'acide sulfhydrique, et séparés de ceux du groupe du cadmium par le sulfure ammonique. Après reprécipitation par l'acide chlorhydrique, ces sulfures, mis au filtre, sont lavés à l'eau tiède pour enlever la majeure partie de l'acide minéral qui les imprègne.

**Séparation de l'arsenic.** — On en place une portion dans un tube à réaction ou un petit matras, et on traite par un excès de la solution de borax à 2 0/0. On chauffe à commencement d'ébullition, on ajoute quelques gouttes de chlorure ammonique à 10 0/0, on agite et laisse refroidir pour insolubiliser les traces des sulfures d'antimoine et d'étain qui auraient pu se dissoudre.

Le filtrat obtenu renfermant l'arsenic est coloré en jaune clair et est traité par un excès de solution d'acide tartrique, mélangée de chlorure ammonique: il se forme un précipité jaune vif de sulfure arsénieux. Dans le cas où cette coloration de sulfure serait altérée par de petites quantités de sulfure

d'antimoine ou d'étain, on précipite une autre portion de la solution boracique par un léger excès d'acide chlorhydrique concentré; ce dernier dissout les sulfures étrangers et laisse intact celui d'arsenic avec sa coloration jaune franc.

**Séparation de l'antimoine.** — Le précipité des sulfures d'antimoine et d'étain laissé sur filtre par la filtration à froid, de la solution du sulfure d'arsenic dans le borax est purifié par lavage avec la solution bouillante de borax chargée de chlorure ammonique, de plus en plus diluée. Recueillir et examiner séparément ces eaux de lavage pouvant contenir outre l'arsenic, un peu des sulfures d'antimoine et d'étain.

Ainsi lavé, le précipité est traité par la solution bouillante de carbonate sodique à 5 0/0 additionnée de chlorure ammonique, jusqu'à enlèvement de la coloration orangée du filtre.

Le filtrat chaud et limpide précipite du sulfure d'antimoine rouge-orangé par addition d'un acide dilué ou de chlorure ammonique, et de préférence par un excès de solution d'acide tartrique et de sel ammonique.

Si le précipité est terni par du sulfure stanneux, on peut le purifier par l'action de l'acide chlorhydrique dilué et chaud.

**Séparation de l'étain.** — Le précipité de sulfure stanneux, noir, laissé sur filtre par les traitements successifs aux borax et au carbonate sodique, est lavé par le carbonate à chaud, et dissous à l'ébullition dans un excès d'hydrate sodique en solution à 10 0/0. Sur la solution alcaline, on fait trois essais.

1. Par addition de la solution tartrique et chlorure ammonique, il se forme un précipité floconneux, brun-rougeâtre de sulfure stanneux. Ce sulfure est stable.

2. Par addition de la solution d'acide chlorhydrique dilué, on obtient le même précipité de sulfure stanneux qui, par ébullition du mélange, se transforme de suite en un précipité jaune clair, paraissant être du sulfure stannique dont il présente les réactions.

Si par un trop fort excès d'acide on obtenait une dissolution, on peut en reprécipiter le même sulfure jaune par l'acide sulfhydrique.

3. Par addition d'un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, on dissout le précipité brun obtenu, on chauffe un instant à l'ébullition pour éliminer l'acide sulfhydrique formé, on dilue et effectue la réduction à chaud du chlorure mercurique en mercureux et mercure réduit. Une autre partie de la



solution, traitée par l'acide sulfhydrique, donne un précipité brun-noir de sulfure stanneux.

Les réactions sont très rapides et le résultat complet de la détermination de ces trois métaux peut s'obtenir dans l'espace de 15 minutes environ.

**Observations.** — 1. Le sulfure d'arsenic en solution dans le borax peut se précipiter partiellement, même à chaud, si on l'additionne de trop de chlorure ammonique. Pour éviter cet inconvénient, il est préférable d'employer la solution de borax renfermant au préalable le sel ammonique. J'ai obtenu de bons résultats en utilisant la solution obtenue en mélangeant :

20 c<sup>3</sup> de solution de chlorure ammonique à 100/0 à 500 c<sup>3</sup> » » » à 20/0

2. La même remarque s'appliquant à la dissolution du sulfure antimonieux dans la solution du carbonate sodique, il est avantageux d'utiliser le mélange formé de :

10 c<sup>3</sup> de solution de chlorure ammonique à 10 0/0 et de 500 c<sup>3</sup> de solution de carbonate sodique à 50/0.

3. Pour obtenir rapidement un précipité floconneux des différents sulfures, lors de la reprécipitation des solutions alcalines, il convient d'employer une solution d'acide tartrique, additionnée d'une forte proportion de chlorure, soit :

150 c<sup>3</sup> de solution de chlorure ammonique à 10 0/0, pour 300 c<sup>3</sup> de solution d'acide tartrique, à 20 0/0.

Cet acide a en outre l'avantage de maintenir en solution le sulfure d'étain qui pourrait accompagner ceux d'arsenic et d'antimoine. Il conserve en outre à chaque sulfure sa coloration particulière.

4. Il ne faut jamais prolonger l'ébullition des sulfures avec leur dissolvant alcalin au delà de quelques secondes, car le plus souvent l'ébullition n'est pas nécessaire et fait entrer en solution un peu de sulfures voisins.

Quand la dissolution ne se fait pas rapidement à chaud, c'est qu'il y a manque de dissolvant ou excès de chlorure ammonique.

### B. Détermination quantitative

La dissolution des sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain dans les solutions alcalines dont il a été question, semble pouvoir être utilisée au point de vue quantitatif, chaque fois que ces métaux, l'arsenic et l'antimoine spécialement, sont amenés à l'état de sulfure et se trouvent en présence de sulfures autres que ceux du groupe de l'arsenic. Il est clair qu'il s'agit de sulfures de métaux dont l'hydrate n'est pas soluble dans les alcalis; le zinc et le plomb

feront donc exception. Le sulfure de plomb toutefois est, on peut dire, complètement insoluble dans le borax, et cette solution alcaline après action à chaud sur ce sulfure, ne donne qu'une légère coloration brune à peine perceptible par addition de sulfure alcalin. Quant au carbonate sodique, il agit plus fort, il donne par ce réactif une coloration brune prononcée où se forme rapidement un léger précipité noir. Mais cette solution de carbonate, renfermant en dissolution un peu de sulfure de plomb, dépose cependant ce dernier par suite de la dissolution d'un autre sulfure soit d'arsenic ou d'antimoine.

Quant à la séparation quantitative des trois sulfures par la méthode appliquée à l'essai qualitatif, on n'obtient guère de résultats satisfaisants à cause de la solubilité relative des sulfures dans les solutions alcalines spéciales à chacun d'eux. Ainsi la solution de borax, en dissolvant le sulfure d'arsenic, enlève un peu des sulfures d'antimoine et d'étain lors de la séparation et du lavage. Quand on reprécipite par un acide, on obtient la plus grande partie du sulfure arsénieux, alors que les petites quantités des sulfures antimonieux ou stanneux dissous, ne se déposent dans ces conditions qu'après plusieurs heures de repos. En filtrant de suite on obtient ainsi cette partie de sulfure d'arsenic, pure. Pour en précipiter le restant, il faut traiter par l'acide sulfhydrique la solution acidulée. Or à ce moment, les traces d'antimoine et d'étain restés en solution, se précipitent par entraînement avec le sulfure d'arsenic, alors que normalement, placés dans les mêmes conditions en l'absence d'arsenic, elles ne se déposent qu'après repos de quelques heures. Appliquée de cette façon, la méthode n'est pas possible.

On pourra éviter cette erreur due à l'entraînement d'un peu d'antimoine et d'étain, en tirant parti de l'insolubilité du sulfure arsénieux dans l'acide chlorhydrique concentré. On devra opérer comme suit : précipiter la solution boracique d'arsenic par un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, saluter le mélange par l'acide sulfhydrique, laisser déposer le précipité aggloméré, décanté sur filtre la liqueur surnageante et additionner le dépôt du même acide concentré; chauffer quelque peu pour redissoudre les traces des sulfures d'antimoine et d'étain qui pourraient persister, recueillir sur filtre le sulfures d'arsenic et le laver à l'acide chlorhydrique concentré, puis de plus en plus dilué.

Ce procédé pourrait s'appliquer quand il s'agira de séparer quantitativement l'arsenic de l'antimoine



et de l'étain, seuls ou mélangés. Si un des sulfures de ces métaux se trouvait seul, mélangé au sulfure d'arsenic, on pourrait le doser en reprécipitant par l'acide sulfhydrique le filtrat fortement chlorhydrique séparé de ce sulfure, après élimination de la plus grande partie de cet acide; en réunissant le sulfure d'antimoine ou d'étain obtenu par ce traitement à celui laissé sur filtre lors de la filtration de la solution refroidie de borax, on obtiendrait la totalité du sulfure à doser.

Quant à séparer quantitativement l'antimoine de l'étain, au moyen de la solution de carbonate sodique, la chose n'est guère possible; les traces de sulfure stanneux dissous se reprécipiteront en même temps que le sulfure antimonieux, quand la solution acidulée sera traitée par l'acide sulfhydrique.

En outre, la solubilité des deux sulfures dans l'acide chlorhydrique empêche leur séparation par son emploi, comme c'est le cas pour l'arsenic.

Le temps m'a fait défaut pour établir plus exactement les séparations quantitatives dont il est question. Je n'émetts ici que le principe du procédé, vu l'étroite liaison qui existe entre la séparation qualitative et quantitative.

**Remarque.** — Une réaction intéressante est la transformation du sulfure stanneux brun en un précipité jaune, par l'action de la chaleur en présence d'un léger excès d'acide chlorhydrique dilué. Ce précipité n'est pas un chlorosulfure; il semble renfermer du sulfure stannique, dont il donne les réactions. La question doit être examinée de plus près.

*Laboratoire de l'Ecole supérieure des Textiles, à Versailles.*

(A suivre).

## HYDROGÈNE LIQUIDE

### pour la soudure du plomb <sup>(1)</sup>

Les applications du plomb sont très nombreuses, non seulement dans l'industrie chimique, mais encore dans celle du papier et dans les industries similaires. Il est des réactions qui ne peuvent être effectuées que dans des appareils en plomb; pour d'autres, où le choix du métal est indifférent, on donne souvent la préférence au plomb à cause de sa grande malléabilité et de la facilité avec laquelle il se prête à la soudure.

Or, dans les appareils en plomb il est important

(1) *Die Chem. Industrie* 1905, n° 13.

d'avoir des jointures bien hermétiques; et comme ce métal est trop tendre pour supporter le rivetage, les joints ne peuvent être faits que par la soudure. Dans les industries précitées, la soudure se fait toujours au plomb. Pour souder du plomb avec du plomb on se sert exclusivement de la flamme d'hydrogène. Celui-ci est généralement fabriqué avec du zinc et de l'acide sulfurique dans des appareils transportables qu'on installe sur les lieux.

Il est clair que dans ce mode de préparation de l'hydrogène les quantités de zinc et d'acide sulfurique sont mesurées approximativement; lorsque le travail de soudure est achevé, l'appareil continue à produire de l'hydrogène qui se perd dans l'atmosphère. Cette perte de gaz a, la forme encombrante de l'appareil producteur et la surveillance constante qu'il exige, constituent des inconvénients au point de vue économique. Un inconvénient plus grave, c'est que l'hydrogène produit avec le zinc et l'acide sulfurique, contient de l'arsenic qui présente de sérieux dangers pour l'ouvrier soudeur.

Pour obvier à ce danger, le syndicat de l'industrie chimique allemande a prescrit de l'employer pour la fabrication de l'hydrogène que du zinc et de l'acide sulfurique exempts d'arsenic.

Il s'agit de savoir maintenant si ces matières premières exemptes d'arsenic excluent réellement et en toute circonstance le danger d'intoxication.

Le Dr Lunge a publié dans la *Chemiker Zeitung* (n° 98, 1904) un rapport sur la fabrication de l'hydrogène avec des matières exemptes d'arsenic; ce document contient des données intéressantes.

Cet auteur tolère pour les matières premières une teneur maximum en arsenic de 0,0005 0/0 pour le zinc et de 0,00022 0/0 pour l'acide sulfurique; partant de ces chiffres, il calcule la quantité totale d'arsenic qui en résulte pour un atelier qui brûle par semaine 22 m<sup>3</sup> d'hydrogène. Les chiffres trouvés pour ce cas, pris comme exemple, sont excessivement faibles, savoir: 0,74 gr. As, = 0,66 gr. As H<sup>3</sup> = 180 cm<sup>3</sup> AsH<sup>3</sup> ou 0,0008 vol. 0/0 de l'hydrogène employé, ce qui fait 0,845 gr. As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> pour l'hydrogène brûlé ou 0,141 gr. As<sup>2</sup>O<sup>3</sup> par jour.

Cette quantité peut être considérée comme absolument inoffensive pour les ouvriers, même lorsque l'atelier ne possède pas une ventilation exemplaire. Mais, si l'on examine le cas d'ouvriers occupés à revêtir de plomb à l'intérieur de grands appareils, et qui brûlent parfois 22 m<sup>3</sup> d'hydrogène dans une seule journée, le danger d'intoxication pour l'arsenic existe réellement, puisque d'après le Dr Rey-



nold l'intoxication commence avec l'absorption de 0,078 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$  par jour ; dans l'exemple ci-dessus le danger est d'autant plus grand que les ouvriers travaillent dans une atmosphère où se dégagent journellement 0,845 gr.  $\text{As}_2\text{O}_3$ , soit plus de dix fois la quantité tolérée.

De ce qui précède il résulte clairement que, même en employant des matières premières ne contenant que des traces d'arsenic, le danger d'intoxication est loin d'être écarté. Il faut remarquer, en outre, que les prescriptions restent souvent lettre morte : les matières premières employées contiennent fréquemment des quantités d'arsenic beaucoup plus grandes que celles fixées plus haut ; c'est le cas notamment de l'acide sulfurique du commerce et des déchets de zinc auxquels on a souvent recours à cause de leur bon marché.

C'est pourquoi il est intéressant de signaler l'hydrogène liquide exempt d'arsenic dont l'emploi pour la soudure est très commode et permet de supprimer en même temps les inconvénients que présente la fabrication de ce gaz avec le zinc et l'acide sulfurique.

L'hydrogène liquide est fabriqué en Allemagne par la Chemische Fabrick Griesheim-Elektron à Francfort-sur-Mein, dans ses usines de Griesheim et de Bitterfeld. Ce gaz est recueilli et comprimé à une pression de 150 atmosphères dans des bombes ou cylindres en acier, analogues aux bombes d'acide carbonique liquide, et qui chargés à cette pression, contiennent 5,4 m<sup>3</sup> d'hydrogène : le poids de la bombe vide est d'environ 60 kg.

L'hydrogène liquide est ramené à la pression exigée pour le travail à l'atelier au moyen d'une soupape de réduction (fig. 1) que l'on visse sur la soupape de la bombe ; il peut être employé à l'aide de l'outillage habituel de la soudure, ou avec un brûleur intensif construit par la maison Dröger à Lubeck.

Les appareils de soudure habituellement employés jusqu'à présent se composent du générateur d'hydrogène, de la pompe à air (à moins qu'on n'ait de l'air comprimé à sa disposition), des tubes à gaz et à air, et des brûleurs à ouverture de section variable. Cet ensemble forme un système assez compliqué et présente de nombreux inconvénients, surtout lorsqu'il s'agit du montage des appareils en plomb.

L'emploi de l'hydrogène liquide permet de réduire l'outillage de la soudure du plomb à sa plus simple expression. Dans la figure 2, le générateur du gaz est remplacé par la bombe à hydrogène ; sur le haut de la bombe est vissée la soupape réductrice

de pression qui, une fois réglée à la pression voulue pour la soudure reste constante.

L'hydrogène réduit à une faible pression passe par le tube 1 et de là par la fourche 2 sur laquelle est fixé 6 tubes à air 3. L'hydrogène et l'air sont mélangés dans la proportion voulue par l'ouvrier en manœuvrant les robinets 4 et 5 et amenés par le tube 6 au brûleur 7.

Le travail de soudure à la flamme d'oxygène liquide constitue donc un progrès comparativement à l'ancien système, qui est lourd, encombrant et exige une surveillance constante. Ce travail est encore accéléré par l'emploi du brûleur intensif déjà mentionné plus haut, et représenté par la figure 3. C'est un outil facile à manier. Il a pour but de supprimer l'appareil à souffler nécessaire pour amener l'air au point de combustion avec les anciens appareils. On atteint ce but en utilisant l'énergie emmagasinée dans l'hydrogène liquide pour aspirer à la pointe du brûleur l'air nécessaire à la combustion.

A cet effet, on a disposé dans la pointe du brûleur deux petits injecteurs dont l'un est muni d'une vis 4 (fig. 3) qui permet de régler à volonté la quantité d'air à aspirer. L'ensemble des appareils à souder, quand on emploie le brûleur intensif, se compose donc uniquement de la bombe à hydrogène, du tube en caoutchouc et du brûleur.

L'emploi de l'hydrogène liquide exempt d'arsenic, ainsi que le montrent les figures 3 et 4, constitue un progrès en même temps qu'une grande simplification par rapport à l'ancien système. Il ne nous reste plus qu'à examiner le prix de revient de l'hydrogène liquide comparativement à l'hydrogène produit avec le zinc et l'acide sulfurique.

Pour produire 1 m<sup>3</sup> d'hydrogène il faut pratiquement :

3 kg. de zinc à 0,70 = 2,10

6 kg. d'acide sulfurique à 0,15 = 0,90

Nous prenons ici pour base les prix approximatifs de l'acide ordinaire et du zinc du commerce, dont la teneur maximum en arsenic ne répond nullement aux prescriptions hygiéniques.

Or, le mètre cube d'hydrogène fourni par la Chemische Fabrik Griesheim-Elektron coûte 0 fr. 94 (0 mk 75), soit moins du tiers que dans le cas ci-dessus.

L'hydrogène liquide est donc à la fois bon marché, d'un emploi facile, tout en mettant les ouvriers à l'abri de tout danger d'empoisonnement. Il serait superflu d'insister sur ses avantages.

J. FRITSCH.



## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Préparation industrielle du formol**, par A. MOREL  
(*Journ. pharm. et chim.*, 1905, 177).

La réaction fondamentale est l'oxydation de l'alcool méthylique par l'oxygène, en présence du cuivre métallique, qui se transforme en oxyde, que l'alcool en s'oxydant réduit à l'état métallique et ainsi de suite. De telle manière, on voit que c'est l'oxyde de cuivre qui est l'agent actif, et non le cuivre qu'on supposait agir par catalyse. L'auteur décrit l'appareil en usage dans une usine de la Côte-d'Or, où le formol est obtenu par traitement du méthylène, dérivé de la distillation des bois de la Bourgogne et de la Champagne.

Le méthylène vaporisé dans une sorte de carburateur est mélangé avec une proportion convenable d'air, puis envoyé dans quatre tubes oxydeurs où s'effectue la réaction, qu'on surveille par les regards ménagés dans les tubes, par l'inspection de la couleur et de l'éclat du cuivre.

Les vapeurs condensées dans un réfrigérant donnent le formol brut, mélangé d'eau, d'alcool et d'aldéhyde, cette dernière dans la proportion de 30 à 40 0/0. Une première rectification élimine l'alcool méthylique, et une seconde notification donne le formol du commerce.

Il est intéressant de remarquer que, bien qu'exothermique, la réaction d'oxydation de l'alcool méthylique une fois amorcée, se continue d'elle-même sans qu'il y ait besoin de chauffer. La fabrication du formol, dont les applications comme désinfectant s'accroissent chaque jour, est donc très simple.

**L'aluminothermie et ses applications**, par HANS GOLDSCHMIDT (*Trans. of Amer. Electrochem. Soc.*, 1904, VI, 85).

L'aluminothermie a, depuis son origine, reçu un essor considérable. Au début, ce procédé avait été préconisé pour l'obtention des hautes températures et l'obtention des métaux dits réfractaires : chrome, manganèse, etc.

Actuellement la thermitte est constituée par un mélange d'aluminium en poudre avec de l'oxyde de fer, dont la combustion détermine un considérable dégagement de chaleur. Ainsi, la combustion de 200 kg. de thermitte dans un creuset produit, au bout de 1 minute, 100 kg. d'acier doux, liquide et surchauffé, travail qu'exigerait une force de 200 chevaux pendant 1 heure. Les applications actuelles de cet intéressant procédé sont les suivantes :

a) Production de métaux et alliages réfractaires purs et exempts de carbone,

b) Fonderie du fer et de l'acier ;

c) Soudure des tuyaux, des rails, des arbres de couche, etc.

La scorie d'alumine obtenue est utilisée :

1° Comme produit à polir ;

2° En céramique et comme revêtement réfractaire.

Enfin, une curieuse application à signaler, c'est la *cuisine militaire*, au moyen de fours spéciaux (cuisson des pains, chauffage des aliments, etc.).

L'auteur passe en revue les diverses applications et fait très justement ressortir la valeur de ces procédés.

**Revêtements réfractaires en carborundum**, par F. J. TONE (*Metal Ind.*, 1905, février).

Le sable de carborundum (carbure de silicium) a une densité de 2,7, de couleur grise, il peut être facilement pulvérisé et est très résistant aux hautes températures. Son application pour les fours de fonderie, fours à creusets, chauffés au pétrole et au gaz, est des plus intéressantes.

On réduit ce sable en pâte par malaxage avec 10 0/0 de silicate de soude, puis l'applique en pilonnant fortement sur les parois à revêtir.

En évitant ainsi les joints, qui existent par l'emploi des briques, on évite le déchaussage et obtient un enduit très résistant ; pour les fours ronds à creusets, on dispose au centre une forme cylindrique en fer et pilonne la pâte de carborundum dans l'intervalle compris entre ce cylindre central et les parois du four. Le revêtement très lisse ainsi obtenu évite l'adhérence des mâchefers.

Pour les grands fours, l'emploi du carborundum seul étant trop coûteux, on le mélange de moitié avec de la tare réfractaire.

**La cyanuration aux Etats-Unis**, par FULTON (*Eng. and Mining. Journ.*, 1905, 28).

Ce procédé, moins économique que celui par précipitation par le zinc, s'applique surtout avantageusement aux solutions riches en métaux basiques précipitables. Dans le Montana, le procédé surtout employé est celui de Mahu, qui utilise des électrodes en fer et une densité de courant de 0,25 amp. par pied carré de surface cathodique. Le dépôt formé, se compose de 51 0/0 de cuivre et 3,2 0/0 d'or et d'argent, le reste constitué par des métaux secondaires. A Mexico, c'est le procédé Siemens et Halske qui est utilisé, et qui exige un courant de 0,2 à 0,25 amp. par pied carré de surface cathodique et un voltage de 3 volts.

Les minerais subissent d'abord un broyage grossier au moyen de cylindres, puis un bocardage dans un courant de solution cyanurée.

Les moulins chiliens (genre Huntington) se répandent de plus en plus, leur prix étant moins élevé, l'encombrement moindre et la force exigée moins grande.

Pour le traitement des *olimes*, on procède par décantation, tout en constatant de plus en plus les inconvénients du procédé ; dans les nouvelles installations, on se sert de filtres-presses.

On a même proposé de procéder directement à l'épuisement au filtre-presse du minerai broyé à sec très finement.



Le cyanure de sodium est préféré au cyanure de potassium, par suite de sa teneur plus élevée en cyanogène, qui est l'agent dissolvant de l'or.

L'auteur passe ensuite en revue la métallurgie de l'or dans l'Amérique du Nord.

**Dosage de l'acide titanique dans les minerais.**  
par M. P. TRUCHOT (*R. G. C. P. et Appl.*, 1905, 10, 173).

L'auteur compare les méthodes pondérales et volumétriques proposées et conclut que les premières sont préférables, surtout celle qui consiste à attaquer le minerai par les carbonates alcalins, et à précipiter ensuite le titane sous forme d'acide titanique, par ébullition de la liqueur sulfurique, traitée préalablement par un courant d'acide sulfureux et additionnée soit d'acide formique, soit d'acide acétique libre.

**Préparation électrolytique de la bouillie d'étain**  
(*Electrochem. and Metall. Ind.*, 1905, 58).

La bouillie d'étain préparée jusqu'à présent par des procédés chimiques présentait l'inconvénient de former de nombreuses soufflures et des particules brillantes et cristallines.

Le procédé électrolytique décrit présenterait l'avantage d'être plus économique et de permettre de recueillir la bouillie continuellement, sans interruption du courant. Ce procédé est basé sur la dissolution de l'anode en étain dans l'électrolyte constitué par de l'acide chlorhydrique dilué. L'étain se dépose sous forme spongieuse ou pâteuse sur les cathodes du même métal. Par suite de l'hydrogène contenu, il a tendance à venir flotter à la surface du liquide où il peut être recueilli.

Un appareil produisant 900 kg. d'étain par semaine consiste en un groupe électrogène de 1.500 amp. et 8 à 10 volts. Cinq cuves en bois de pitchpin ou en ardoise (1 m. 06  $\times$  1 m. 06  $\times$  0 m. 915) contiennent chacune quatre anodes et cathodes groupées en parallèle, les cuves travaillant en série. Les anodes sont des plaques en étain brut de 0,025 d'épaisseur et présentant une surface utile de 0,915  $\times$  0,760; les cathodes en étain ou fer étamé ont une surface active de 0,915  $\times$  0,760. Les anodes sont fixées aux deux angles supérieures de chaque cuve et reliées à un seul conducteur. Les cathodes sont également reliées à un seul conducteur en cuivre de 0 m. 032 de diamètre. L'électrolyte (acide chlorhydrique de densité = 1,05) doit être exempt d'arsenic.

Le courant doit présenter une densité de 270 amp. par mq. de surface cathodique. Les anodes sont remplacées dès qu'elles sont dissoutes. Les résidus des anodes sont refondus en nouvelles anodes. Le liquide électrolytique est maintenu en mouvement au moyen d'une petite turbine ou pompe à plongeur en plomb ou en étain, actionnée par un petit moteur; le liquide soutiré du fond est ramené à la surface. Cela est nécessaire, afin d'éviter que le fond

des cuves ne s'enrichisse de trop et qu'il ne se forme alors de l'étain brillant au lieu de bouillie.

Quand la couche spongieuse a une épaisseur de 0,025, on la détache de la cathode au moyen d'un racloir en T et on la ramène à l'aide d'une cuillère perforée pour éviter un court-circuit. La pâte est lavée et séchée. Le rendement du courant ne serait que de 50 0/0; cette infériorité serait due à la quantité d'hydrogène produit, mais dont la présence serait nécessaire pour éviter la formation d'étain cristallisé et brillant.

**Sur l'altération des révélateurs au diamidophénol et leur conservation,** par MM. A. et L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ (*Rev. gén. ch. p. et appl.*, 1905, 10, 176).

De l'étude publiée, les auteurs tirent les conclusions suivantes :

1° L'altération des révélateurs au diamidophénol est due non à l'oxydation du sulfite de soude, mais à celle du diamidophénol, le sulfite s'oxydant en présence de ce dernier composé, beaucoup moins qu'en simple solution aqueuse;

2° L'excès de sulfite sur la quantité normale entrant dans la solution, non seulement ne retarde pas l'oxydation du diamidophénol, mais contribue même à l'accélérer;

3° Les solutions concentrées à la fois en diamidophénol et en sulfite s'oxydent plus facilement que la solution normale et ne peuvent se conserver même en flacons pleins et bouchés, par suite de la précipitation de leur diamidophénol;

4° Par contre, on peut conserver sans altération appréciable pendant un temps très long, le révélateur normal dans un flacon plein et bien bouché.

**Comparaison des différentes méthodes de dosage de la formaldéhyde,** par R. H. WILLIAMS (*The Jour. of Amer. Chem. Soc.*, 1905, 5, 596).

L'auteur conclut, après étude respective des différents procédés :

1) La méthode iodométrique est rapide et exacte, convenant pour les solutions pures, diluées;

2) La méthode à l'eau oxygénée convient le mieux pour les solutions impures et concentrées. La durée de l'oxydation est variable et dépend de la concentration et de la température;

3) La méthode au cyanure de potassium est recommandée pour les solutions étendues et impures. Les résultats sont plus faibles que par les méthodes par oxydation;

4) Le point final de la méthode de Legler n'est pas net, ce qui est attribuable, de même que les résultats trop faibles, à une autre cause que l'action des acides concentrés sur l'hexaméthylènetétramine;

5) La paraformaldéhyde est comptée comme formaldéhyde;

6) La différence des résultats obtenus par les deux types



de méthodes est due aux méthodes mêmes et non à la présence d'impuretés ou de polymères. En apparence, les causes auxquelles paraissent attribuables les résultats trop élevés, sont ou les réactions de condensation incomplètes, ou la formation d'un peu d'acide formique, engendrés par les réactions de condensation, qui subit une oxydation ultérieure.

**Recherche et dosage de l'aldéhyde formique**, par FRÉDÉRIC BONNET (*The Journ. of the American Chemical Society*, 1905, 3, 601).

Il a été constaté que certains alcaloïdes donnent des colorations très caractéristiques avec l'aldéhyde formique et dans certains cas peuvent en permettre non seulement la recherche qualitative, mais même la teneur quantitative. Si on dispose la substance contenant l'aldéhyde formique dans une capsule et qu'on place au-dessus de cette substance ou flottant à sa surface, un verre de montre contenant 1 cc. de solution récente de morphine dans l'acide sulfurique; cette solution devient plus ou moins colorée, du rouge au bleu foncé, suivant la teneur en aldéhyde formique. Cette coloration est due à l'action des vapeurs du formol sur la morphine; par cet essai, on peut caractériser 0,000004 de formol.

La solution de morphine est préparée par dissolution de 0 gr. 35 de sulfate de morphine cristallisé, blanc, dans 100 cc. d'acide sulfurique concentré (densité = 1,84), froid et chimiquement pur. Cette solution s'altérant, doit être préparée au moment de l'essai.

Ce procédé a été appliqué par l'auteur à l'essai du lait, du beurre, etc. Quantitativement, cette réaction peut être appliquée, en préparant une gamme de colorations obtenues, en ajoutant à du lait, par exemple, des quantités déterminées de formol et comparant à ces différents types la coloration obtenue avec un poids déterminé de substance à examiner; dans les deux cas, les essais sont faits dans les mêmes conditions, avec mêmes quantités de morphine.

**Détermination de la résine dans les savons**, par R. E. DIVINE (*Chem. Eng.*, 1905, 207).

L'auteur propose la modification suivante du procédé Twitcholl:

On pèse dans une fiole sèche et bouchée de 100 cc., 3 gr. des acides gras, dans lesquels on doit déterminer la résine, et les dissout dans 25 cc. d'alcool absolu. On place la fiole dans l'eau froide et sature le contenu avec de l'acide chlorhydrique gazeux, puis l'abandonne au repos pendant 20 minutes; alors on ajoute 10 gr. de chlorure de zinc sec et granulé, agite et laisse encore reposer pendant 20 minutes, en refroidissant la fiole. On transvase ensuite cette dernière dans environ 200 cc. d'eau, contenue dans un becherglass de 500 cc., rince la fiole avec de l'alcool faible, ajoute une grenaille de zinc, recouvre le becherglass et le chauffe doucement jusqu'à expulsion totale de l'alcool contenu, refroidit le becherglass, transvase les éthers et les

acides résiniques dans un entonnoir à robinet avec de l'éther, lave la couche étherée avec de l'eau jusqu'à élimination totale d'acide chlorhydrique, distille l'éther et dissout les éthers et les acides résiniques résiduels dans l'alcool neutre, puis titre avec une solution décimale de potasse en présence de phénolphtaléine.

Les résultats obtenus seraient un peu trop élevés, mais concordent convenablement entre eux. Ce procédé permettrait mieux de comparer entre eux deux échantillons différents. L'auteur se réfère au travail de Lewowitsch sur la question, selon lequel l'équivalent de combinaison de la résine (0,346) varierait dans d'assez grandes limites. Le procédé est intéressant, mais ne comble pas la lacune due à l'absence d'une méthode exacte.

**Essai de l'éther anesthésique**, par W. WOBBE (*O. P. a. D. R.*, 1905, 18, 21).

L'éther pur, destiné aux emplois anesthésiques, doit répondre aux conditions suivantes:

- 1° La densité à 15°C. doit être de 0,718 à 0,720;
- 2° Le point d'ébullition doit être de 34° à 35°C.;
- 3° Il doit être complètement indifférent à l'égard du réactif de Nessler, c'est-à-dire qu'il doit être exempt d'alcool éthylique et d'aldéhyde;
- 4° En agitant 20 cc. d'éther avec 5 cc. d'une solution de nitrate d'argent (8 gr. de nitrate d'argent dissous dans 20 cc. d'eau et additionné de 30 gr. d'ammoniaque de densité 0,923 et 10 gr. d'une solution de soude caustique à 30 0/0), il faut qu'il ne se produise aucune réaction; ce qui prouve l'absence d'aldéhyde;
- 5° Si on agite 20 cc. d'éther avec 5 cc. d'une solution récente de ferricyanure ferrique (2 gouttes d'une solution neutre de chlorure ferrique de densité 1,280 à 1,282, ajoutées à 90 cc. d'une solution récente de ferricyanure de potassium et complétée à 100 cc.), le mélange ne doit, dans l'obscurité, ni se colorer en vert, ni en bleu; cette réaction prouvant l'absence de peroxyde d'hydrogène;
- 6° Si on agite 20 cc. d'éther avec 5 cc. d'une solution d'iodure de potassium, avec addition de phénolphtaléine (mélangé par moitié d'une solution d'iodure de potassium à 50 0/0 et d'une solution à 1 0/0 de phénolphtaléine, il ne faut pas qu'il se produise une coloration rouge; réaction prouvant l'absence de peroxyde d'hydrogène et de peroxyde d'éthyle;
- 7° Si on évapore 20 cc. d'éther, il faut qu'il ne reste point de résidu;
- 8° En évaporant 20 cc. d'éther en présence de 5 cc. d'eau, il faut que l'eau résiduelle soit neutre au papier de tournesol;
- 9° Les vapeurs d'éther doivent présenter avec le papier de tournesol une réaction alcaline.
- 10° La présence de l'eau dans l'éther se caractérise avec du sodium métallique ou du papier de cobalt;
- 11° L'alcool se caractérise au moyen de la réaction de l'iodoforme ou de l'acétate de rosaniline, ou par la réaction de Lassar Cohn (extraction de l'alcool par agitation avec



de l'eau et oxydation en aldéhyde, qu'on caractérise au moyen du réactif de Nessler).

**Sur la teneur en fer du lait de femme**, par W. CAMERER-URACH (*Ztschr. Biolog.*, 1905, 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.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et pour 100 gr. de cendres : 64,4 milligr. de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Une seconde analyse a fourni, pour 1,5 litre de lait : 3 gr. 765 de cendres, contenant 1,89 milligr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , soit pour 100 cc. de lait : 0,13 milligr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et pour 100 gr. de cendres : 50,2 milligr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**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.

**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  $\text{Cu}^2\text{Cd}$  et  $\text{CuCd}^2$ . 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, celluloid 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 à 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.

N. Ch.



## DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE <sup>(1)</sup>351.208. — **Procédé de fabrication de fils et de films cellulosiques, élastiques, solides et transparents.**

Par VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN.

Le brevet allemand n° 98.642 du 1<sup>er</sup> décembre 1897, correspondant au brevet français n° 272.718 de la même date, décrit un procédé de fabrication de soie artificielle au moyen de cellulose dissoute dans le cuivre ammoniacal. D'après ce procédé, la solution de cellulose est pressée à travers les tubes capillaires dans un liquide précipitant séparant la cellulose, par exemple de l'acide acétique dilué, et le fil de cellulose obtenu est enroulé à l'état humide sur un cylindre tournant dans un bain d'acide dilué par exemple de l'acide acétique ; après élimination par lavage de l'ammoniaque et du cuivre, le fil est séché sous tension.

L'avantage économique de ce procédé sur d'autres procédés de fabrication de soie artificielle réside dans ce fait que la totalité de l'ammoniaque et du cuivre peut être récupérée et réutilisée.

Si l'on applique le procédé pour la fabrication de fils plus gros ou de films, en employant des tubes capillaires plus grands ou des ouvertures en forme de fentes pour presser la solution obtenue dans le liquide précipitant, la coagulation s'opère très bien, mais les fils restant après le lavage acide sont mats, sans éclat, et leur élasticité est si minime qu'ils n'ont aucune valeur pratique. Les films n'ont pas non plus la transparence du verre, et ils sont cassants et sans élasticité.

Les résultats sont tout différents si l'on opère d'après le procédé qui fait l'objet de la présente invention. Ce procédé est le suivant : les fils ou les films débarrassés de leur cuivre et de leur ammoniaque par un moyen économique, par exemple par l'acide sulfuri-

que de 30 à 65 p. 100 (brevet allemand n° 125.310 du 19 octobre 1900) sont enroulés sur un cylindre rigide que l'on fait tourner pendant quelque temps dans un bain d'une solution de soude concentrée ; au moyen du dispositif décrit dans le brevet allemand n° 111.409, on lave ensuite les produits à l'eau en additionnant par exemple de minimes quantités d'acide acétique, jusqu'à ce que la solution de soude soit éliminée, puis on les sèche sous tension (brevet allemand n° 121.429). L'effet est surprenant. Les fils obtenus directement exempts de cuivre ont la transparence du verre et possèdent une solidité et une élasticité très grandes. L'obtention de ces résultats remarquables peut s'expliquer de la manière suivante : d'après la méthode usitée jusqu'à présent pour faire tourner dans l'acide dilué le fil filé dans de l'acide sulfurique de 35 à 60 p. 100, il se produisait, à la sortie du cuivre et de l'ammoniaque hors de la molécule de cellulose, une absorption d'eau en même temps qu'une augmentation de volume, et la séparation de l'eau d'hydratation, pendant le séchage, modifiant la structure physique du fil à un point tel que ce dernier perdait complètement son éclat.

D'après le nouveau procédé, au contraire, la sortie du cuivre et de l'ammoniaque a lieu pendant le filage dans l'acide sulfurique de 35 à 60 p. 100 et pendant cette période de naissance de la molécule de cellulose, celle-ci n'est pas en mesure d'absorber de l'eau. En effet, le sodium se substitue d'abord au cuivre et éventuellement aussi à l'ammoniaque et il en résulte un fil plastique de cellulose de soude qui, pendant sa décomposition avec de l'acide dilué et pendant l'élimination de la soude par lavage, n'absorbe qu'une quantité d'eau si minime que pendant le séchage usuel sous tension, la structure du fil ne puisse subir aucune modification nuisible ; le fil conserve donc son éclat, toute sa solidité et sa grande élasticité.

En pressant des solutions ammoniacales de cellulose de cuivre directement dans la solution de soude,

(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.



on obtient des produits de cellulose de cuivre, qui sont également précieux, surtout après leur traitement ultérieur, et qui possèdent des propriétés analogues à celles des fils et des films obtenus d'après le procédé de la présente invention. Mais la méthode en question présente cependant l'inconvénient de la voie détournée par la cellulose de cuivre, que l'on évite d'après le procédé de la présente invention, lequel permet d'obtenir directement de la cellulose pure, en récupérant, d'une manière rationnelle et économique, le cuivre et l'ammoniaque, et cela sans danger d'incommodation des ouvriers par les vapeurs ammoniacales.

### 351.261. — Procédé de tannage électrique

Par M. RODOLPHE BERTHON.

Le procédé ci-après décrit a pour objet de remédier aux principaux inconvénients du tannage électrique : l'irrégularité des résultats et l'affaiblissement de la fibre du cuir par un foulonnage exagéré.

On arrive à ce résultat :

1° En uniformisant la texture et le pouvoir absorbant des peaux pour les liquides tannants ;

2° En accroissant ce pouvoir absorbant dans des proportions telles que l'on puisse restreindre l'emploi du foulon à la première phase du tannage, sans que l'opération s'en trouve trop ralentie ;

3° En employant à cet effet des produits exerçant une action régulatrice sur la fixation du tannin, afin de permettre d'emblée l'usage de solutions tannantes riches, sans avoir à redouter des crispures à la fleur du cuir, et cela par une préparation unique précédant tout contact de la peau avec le tannin.

L'uniformisation de la texture des peaux s'obtient en les soumettant à l'action d'un courant alternatif en liqueur saline, opération qui n'est autre que la méthode d'assèchement électrique appliquée habituellement aux bois verts. Appliqué aux peaux, ce traitement a pour effet d'ouvrir les pores de ces dernières, de resserrer les fibres autour des nucléoles cellulaires et faire pénétrer le liquide salin de la solution à la place des liqueurs organiques visqueuses qui baignent les cellules. Cette action est encore plus rapide si l'on remplace le courant alternatif par un courant continu à inversions rapides : les peaux subissent alors un véritable fouettement à la façon des lames d'un condensateur électrique de Fizeau. L'uniformisation de la texture des peaux revient donc en somme à l'uniformisation de leur porosité.

En choisissant convenablement la solution saline dans laquelle on leur fait subir l'assèchement électrique, on peut accroître considérablement le pouvoir absorbant des peaux. La solution saline doit alors contenir des produits doués les uns de propriétés gonflantes, les autres de propriétés restringentes et mélangés en proportions exactes pour compenser leurs actions respectives.

Le bain suivant convient très bien :

Eau. . . . .	40 hectolitres.
Chlorure de baryum (brut) . . . . .	20 kilogrammes.
Acide chlorhydrique ordinaire . . . . .	30 litres.
Sel marin brut . . . . .	200 kilogrammes.

Dans ce bain, l'acide chlorhydrique voit ses propriétés gonflantes décuplées par l'addition de chlorure de baryum, alors que le sel marin joue le rôle de produit restringent. Les peaux, en se saturant de ce bain, ne gonflent ni ne se contractent ; mais lorsqu'on les plonge par la suite dans de l'eau pure, par exemple, le sel marin qu'elles contiennent en quantité plus grande que les autres principes, s'éliminera proportionnellement plus vite : l'action gonflante du mélange barytique dominera donc et les peaux gonfleront en absorbant énergiquement le liquide ambiant. Si ce dernier est chargé de tannin, dont les propriétés restringentes sont bien connues, les peaux se gonfleront en absorbant le bain, mais se contracteront aussi successivement sous l'action du tannin, si bien qu'en définitive, après tannage complet, les peaux n'auront pas changé d'épaisseur, condition essentielle pour que le cuir soit de bonne qualité.

De nombreux produits pourraient remplacer ceux indiqués entrant dans la composition du bain préparatoire : tel l'acide lactique à la place de l'acide chlorhydrique et le salpêtre à la place du sel marin ; toutefois le bas prix de ces derniers et l'action régulatrice qu'ils exercent sur la fixation du tannin doivent les faire préférer. Cette action est telle qu'on peut plonger les peaux, aussitôt préparées, dans une pâte épaisse d'eau et d'écorce de chêne moulue sans crainte de brûler la fleur du cuir. Il convient néanmoins, dans ce cas, de mélanger au bain tannant de l'essence de térébenthine et des traces de produits résineux purs : tel le résinate de manganèse. Ces substances donnent en outre au cuir un éclat et une douceur au toucher qui les font apprécier.

La théorie du procédé se réduit donc à l'application aux peaux et avant tannage de la méthode connue d'assèchement électrique employée pour les bois verts, et ceci en présence d'un bain spécial destiné en outre à accroître le pouvoir absorbant des peaux



et à régulariser la fixation du tannin, cette dernière fonction étant corroborée par l'addition de traces de matières résineuses au bain de tannage.

L'application pratique du procédé s'opère de la façon suivante :

Les peaux épilées et écharnées à la façon ordinaire sont couchées dans une cuve plate et baignées abondamment avec le liquide préparatoire ci-dessus décrit. Des électrodes en charbon amènent un courant alternatif de 25 à 30 volts au travers de la masse. Quelques heures suffisent pour traiter les peaux les plus épaisses, et en effectuant cette opération au turbulent, on gagne encore du temps.

Une fois bien pénétrées de la solution, les peaux sont portées dans un foulon électrique ordinaire, mais dont on aura remplacé les électrodes de cuivre par des électrodes de charbon ou de plomb.

Pour cent kilogrammes de peaux pesées en tripes, on verse au foulon :

Eau (à 30° centigrades) . . .	10 hectolitres.
Essence de chêne moulue . . .	100 kilogrammes.
Essence de térébenthine brute . . .	2 litres.
Résinate de manganèse . . .	1 kilogramme.

Dès que le grain du cuir est bien monté, on peut soit continuer le tannage au foulon pour les cuirs souples, soit le terminer à la fosse pour les cuirs forts; ce dernier procédé ayant pour avantage de ne pas affaiblir la fibre du cuir destiné à faire des courroies ou des semelles. On couche alors le cuir en fosse avec un mélange de 30 p. 100 d'écorce de chêne moulue et d'eau, le tout additionné d'un millièbre de sulfite de soude brut à l'effet d'empêcher une trop forte coloration du cuir, tout en neutralisant son acidité.

Le fond des fosses est lamé de plomb ainsi que leurs couvercles: c'est par ces plaques métalliques que l'on dirige au travers de la masse le courant alternatif destiné à accélérer le tannage, et cela sous une intensité sensiblement double à celle habituellement employée à cet effet. Enfin, de même qu'au cours de l'opération précédente, il faut maintenir la température du bain entre 30° et 35° centigrades.

Au cours de ce qui précède, on n'a parlé que de l'écorce de chêne comme produit tannant, mais il est bien évident que tout succédané peut être employé: le quebracho, les valonnées, le sumac, etc., et même les extraits de ces diverses substances.

Une fois l'absorption du tannin complète, on relève les cuirs, on les met à la sèche et on les corroie comme à l'ordinaire. Ils ont toutes les qualités des meilleurs cuirs.

Il est à remarquer en outre que l'emploi de l'électricité n'est pas indispensable: cette dernière ne sert que d'accélérateur; mais si l'on se contente comme rapidité de tannage d'une durée de vingt-quatre heures par kilogramme pesant de la peau en tripes (soit un mois pour une peau de 30 kilogrammes), on peut la supprimer et n'employer que les préparations chimiques indiquées au cours de cette description.

### 351.454. — Procédé de nitruration de la glycérine,

Par ALFRED NOBEL et Co.

Le procédé de fabrication de nitro-glycérine généralement employé se distingue du procédé habituel de la fabrication de nitro-cellulose, entre autres en ce que les acides résiduels provenant de la nitruration de la glycérine ne sont pas régénérés mais sont toujours dénitrés (voir Guttman, *die Industrie der Explosivstoffe*, 1895, pages 466, etc.). Cette différence semble être suffisamment justifiée par ce fait que les acides nitrés de la fabrication de la nitro-glycérine sont ordinairement beaucoup plus épuisés par le procédé de nitruration même; c'est pourquoi les acides résiduels ont, en ce qui concerne leur composition, une valeur beaucoup moindre que ceux provenant de la fabrication de la nitro-cellulose.

Cependant on a observé que la régénération des acides résiduels provenant de la fabrication de la nitro-glycérine procure un avantage technique inattendu, car l'acide nitré régénéré donne un rendement bien supérieur en nitro-glycérine à l'acide nitré primitif à teneur égale en acide nitrique et en eau et à traitement égal.

Ainsi on obtient avec 100 grammes de glycérine qui est nitrée par 200 grammes d'acide nitré frais de la composition suivante :

H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> . . . . .	60 p. 100
HAzO <sup>3</sup> . . . . .	30 p. 100
H <sup>2</sup> O . . . . .	10 p. 100

un rendement de 201 grammes de nitro-glycérine pure. Par contre on obtient avec 100 grammes de glycérine nitrée par 900 grammes d'acide nitré, régénéré une fois, de la composition centésimale (60 : 30 : 10) contenant 450 grammes d'acide résiduel de la première nitruration et 450 grammes d'acide additionnel frais, un rendement de 228 grammes de nitro-glycérine pure.

Le même résultat favorable est obtenu en employant à nouveau l'acide nitré qui a déjà été régé-



né. 100 grammes de glycérine nitrée par 900 grammes d'acide nitré deux fois régénéré de la même composition centésimale (60 : 30 : 10) mais contenant 450 grammes d'acide résiduel provenant de la seconde nitration et 450 grammes d'acide résiduel frais, donnent un rendement de 225 grammes de nitro-glycérine pure.

100 grammes de glycérine nitrée par 900 grammes d'acide nitré, trois fois régénéré, de la même composition centésimale (60 : 30 : 10) mais contenant 450 grammes d'acide résiduel provenant de la troisième nitration et 450 grammes d'acide résiduel frais donnèrent un rendement de 226 grammes de nitro-glycérine pure.

Le résultat technique obtenu par la régénération de l'acide nitré, résultat qui consiste en une augmentation considérable du rendement en nitro-glycérine, est d'autant plus marqué que l'acide nitré employé est plus étendu.

Ainsi 100 grammes de glycérine nitrée par 122 grammes d'acide nitré frais de la composition :

$\text{H}^2\text{SO}^4$	56,7 p. 100
$\text{HAzO}^3$	28,3 p. 100
$\text{H}^2\text{O}$	15,0 p. 100

donnent un rendement de 170 grammes de nitro-glycérine pure.

Par contre on obtient avec 100 grammes de glycérine nitrée par 1.200 grammes d'acide nitré régénéré une fois ayant la même composition centésimale (56,7 : 28,3 : 15,0) mais contenant 750 grammes d'acide résiduel de la première nitration et 450 grammes d'acide additionnel frais, un rendement de 218 grammes de nitro-glycérine pure, par conséquent une augmentation de 48 grammes.

La seconde régénération donne dans les mêmes conditions 221 grammes de nitro-glycérine pure ; par conséquent un excédent de 51 grammes par rapport à l'acide nitré frais.

L'avantage de l'augmentation du rendement en nitro-glycérine en employant l'acide nitré de la même composition et cela une fois sans régénération, la seconde fois avec régénération peut encore être obtenu avec les acides nitrés contenant 20 p. 100 d'eau qui sont par conséquent sur la limite des mélanges d'acides qui exercent encore une action nitrante. Cette différence de puissance d'un acide nitré régénéré par rapport à un acide frais n'est pas connue dans la fabrication de la nitro-cellulose.

La possibilité d'obtenir par la voie indiquée ci-dessus des rendements notablement plus élevés que lorsque l'on emploie des acides frais dans des

conditions qui sont les mêmes, permet de choisir arbitrairement les degrés de concentration des acides nitrés dans des limites très étendues, et en particulier d'employer des acides nitrés de faible concentration qui, dans le procédé habituel sans régénération, étaient peu économiques en raison de leur faible rendement en nitro-glycérine. La concentration des acides nitrés usuels servant à la fabrication de la nitro-glycérine varie en teneur d'eau assez peu, environ de 5 p. 100 ; Guttman (a. a. O. S. 396) fait remarquer la nécessité qu'il y a à employer seulement des acides de forte concentration, car autrement le rendement qui est en moyenne de 205 grammes de nitro-glycérine pour 100 grammes de glycérine s'abaisse facilement au-dessous de 200 grammes. Mais étant donné que la teneur en eau de l'acide nitré peut être de 10 p. 100, 15 p. 100 et même peut encore aller plus loin, lorsqu'on procède ainsi qu'on l'a montré ci-dessus, on a alors l'avantage que l'opération de la nitration peut avoir lieu avec beaucoup plus de sécurité.

Par exemple, la nitration de la glycérine par le mélange d'acides donné ci-dessus (60 : 30 : 10) se produit beaucoup plus tranquillement et sans formation de mousse que lorsqu'on procède dans les mêmes conditions avec un mélange d'acides ayant la composition ordinaire :

$\text{H}^2\text{SO}^4$	60 p. 100
$\text{HAzO}^3$	35 p. 100
$\text{H}^2\text{O}$	5 p. 100

### 351.338. — Procédé pour la désintégration de la leucite et des matériaux leucitifères au moyen des alcalis.

Par M. ARNOLDO PIVA.

Il est connu que la leucite et les matériaux leucitifères sont attaqués facilement par les acides, mais on n'a pas réalisé jusqu'à présent un procédé de désagrégation de ces matériaux au moyen des alcalis.

Or, il résulte des expériences qu'en plaçant dans un autoclave de la leucite ou des matériaux leucitifères, finement pulvérisés, conjointement à une solution concentrée de potasse, et en introduisant dans l'autoclave de la vapeur d'eau à 20-25 atmosphères et à une température de 200°, on obtient la désagrégation complète desdits matériaux en aluminate et silicate de potasse et en silice. En traitant l'aluminate et le silicate avec les méthodes connues on obtient l'alumine et le carbonate de potasse.



On se réserve d'employer de la soude au lieu de la potasse lorsqu'il est convenable, pour l'effectuation du procédé.

**351.089. — Emploi du xanthate de cellulose pour la fabrication de succédanés du bois, de la corne, etc.**

Par SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE LA VISCOSE.

Cette invention a pour objet un produit industriel nouveau et un procédé permettant de l'obtenir. Le produit nouveau est à base de cellulose. Jusqu'à présent tous les essais pour obtenir des composés à base de cellulose ont été fondés sur le travail de la viscose et ont donné des résultats incomplets, car il est très difficile d'obtenir un mélange homogène en qualité et en structure par suite de l'inégalité de la fixation de la cellulose. On obtenait des produits présentant des trous dans la masse, une densité et une résistance inégales. Ils manquaient, par suite, de plasticité et de régularité.

Dans les anciens procédés, on opérait directement avec la viscose proprement dite. Le produit était cassant, ne se moulait pas, usait les outils, etc.

Pour éviter ces inconvénients et obtenir une matière plastique facile à mouler, douce à tourner, prenant un beau poli, sans présenter aucune cavité ou autre défaut de structure et d'homogénéité, il faut opérer d'une manière complètement différente.

On commence par traiter l'alcali cellulose par le sulfure de carbone, on laisse le xanthate ainsi obtenu mûrir pendant un jour ou deux à température ordinaire sans le dissoudre dans un milieu alcalin. Dans cet état on le broie pendant un certain temps, une demi-heure environ, à froid dans des cylindres jusqu'à ce que la masse grenue devienne parfaitement lisse, puis on l'enlève des cylindres et on le laisse reposer pendant 24 heures environ.

Le xanthate soluble ainsi obtenu, non coagulé, est alors passé dans une boudineuse hélicoïdale dans laquelle ce xanthate est comprimé en masse parfaitement homogène. La matière comprimée est reçue à la sortie dans des tubes ou moules appropriés dans lesquels on fixe la cellulose sous forme comprimée dans une étuve ordinaire à 30° pendant une durée de 24 à 36 heures. La matière ainsi obtenue présentant une homogénéité absolue, une densité régulière, sans trous ni aucun défaut, est soumise au moulage et donne un produit fini absolument parfait.

Ce procédé permet de plus d'incorporer dans la

masse des matières inertes, et d'obtenir ainsi des agglomérés de tous aspects et compositions désirés.

**331.207. — Procédé de fabrication de crin de cheval artificiel, d'une grande élasticité et de la transparence du verre, ainsi que de films de même nature.**

Par VEREINIGTE GLANZSTOFF-FABRIKEN.

La demande de brevet allemand V. 5780 <sup>IV/29</sup><sup>b</sup> déposée le 24 novembre 1904 (ou la demande de brevet français déposée le 1<sup>er</sup> février 1905 pour un procédé de fabrication de produits cellulose formés par la décomposition de la solution de cellulose au moyen de bases), concerne un procédé de fabrication de produits formés ou façonnés de cellulose de cuivre qui, en raison de leur résistance très grande à l'eau, sont supérieurs aux produits cellulose analogues que l'on obtient en précipitant avec un acide des solutions ammoniacales de cellulose de cuivre.

D'après le procédé qui forme l'objet de la demande de brevet allemand citée ci-dessus, on fait couler des solutions de cellulose dans le cuivre ammoniacal, par des ouvertures appropriées, dans des solutions de bases, spécialement les solutions de soude et de potasse.

Si les produits obtenus sont traités directement après la précipitation, avec des acides, en vue de l'élimination du cuivre, ils perdent leurs propriétés précieuses, et par cette voie indirecte dispendieuse, on n'arrive qu'aux mêmes produits que ceux obtenus en précipitant directement avec des acides la solution ammoniacale de cellulose de cuivre.

Si, au contraire, on élimine une partie du cuivre des produits tels que fils, films, etc., obtenus par la précipitation avec une solution de soude, en plaçant d'abord les produits en question, pendant une durée de 1/4 d'heure ou plus, dans une solution de soude concentrée, renfermant environ 2 à 6 p. 0/0 d'ammoniaque, ces produits acquièrent graduellement une transparence, une clarté, une solidité et une élasticité toujours plus grandes, probablement en raison d'une modification intramoléculaire. Les produits ainsi durcis ne perdent rien de leur clarté, de leur solidité et de leur élasticité si on les débarrasse ultérieurement, en partie ou même en totalité, de leur teneur en cuivre. Les produits doivent rester d'autant plus longtemps dans la solution froide de soude ammoniacale qu'ils opposent, en raison de leur épaisseur, une résistance plus grande



à la pénétration complète. La teneur en ammoniaque de la solution de soude ne doit pas dépasser une limite, sinon les produits recevraient une surface rugueuse par suite d'un commencement de redissolution.

Le procédé est surtout précieux pour la fabrication de crin de cheval artificiel épais d'une grande élasticité, de la transparence du verre et d'une solidité extrême, ainsi que de films possédant les mêmes qualités. Les fils trouvent leur application dans la passementerie et les films dans la photographie. Après carbonisation, on peut aussi utiliser avec avantage les fils pour l'éclairage électrique et les films pour la téléphonie. Pour éviter les changements de formes, ces nouveaux produits doivent évidemment être bien séchés aussi sous tension à la température ordinaire.

### 352.076. — Procédé de déshydratation des alcalis caustiques.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN et SODA-FABRIK.

Les défauts inhérents aux procédés industriels de haute concentration des alcalis caustiques sont connus.

La potasse caustique, en particulier, attaque sérieusement les vases en fonte ou en nickel, au rouge sombre, et, pour peu que la déshydratation soit poussée loin, le produit se trouve renfermer des combinaisons métalliques dissoutes ou suspendues.

Quant aux procédés spéciaux dont on peut se servir pour déshydrater complètement la potasse caustique, ils ont tous des inconvénients. Ainsi, pour les raisons précitées, celui qui est disposé sous le n° 82.876 en Allemagne, exclut l'emploi du fer; d'autre part, le nickel y dégage de l'oxygène électrolytique et donne lieu à la formation simultanée de peroxyde de potassium, très gênant dans les cuites d'indigo par exemple.

Or, suivant la présente invention, c'est en opérant « sous pression diminuée » l'entière déshydratation des alcalis caustiques chargés d'eau ou la production de ces derniers en partant des lessives concentrées, que l'on peut réussir à supprimer ces inconvénients. Il suffit, en effet, de chauffer la soude caustique, sous pression diminuée, aux environs de 180° et la potasse caustique aux environs de 260°, c'est-à-dire en dessous de leur point de fusion, pour en réaliser la parfaite déshydratation, sans attaquer les vases en fer.

Pour abréger les opérations, on peut, bien enten-

du, élever la température au-dessus du degré indiqué et même du point de fusion, sans dépasser le point d'attaque du métal.

Inversement, il est possible de recueillir, sans difficulté aucune, de la potasse caustique très riche et pourtant très pure, en opérant à des températures inférieures.

Les mélanges de soude et de potasse caustiques se traitent de même.

*Exemple 1.* — 100 kilogrammes de soude caustique à 50° Baumé sont concentrés sous pression diminuée, à 180°. La cuite s'épaissit, puis se solidifie. A l'aide d'un agitateur bien compris, on l'obtient en poudre.

*Exemple 2.* — 100 kilogrammes de potasse caustique à 50 pour 100 sont chauffés à 260°, dans une marmite à agitateur et sous pression diminuée, jusqu'à ce que la totalité de l'eau ait distillé. Le procédé est le même qu'à l'exemple 1.

En s'en tenant à 180° ou 200° et en ne distillant que 45 parties d'eau, on arrive à un produit marchand extrêmement pur, marquant 90 pour 100.

*Exemple 3.* — 100 kilogrammes d'un mélange moléculaire de soude et de potasse caustiques à 50° Baumé sont chauffés dans une marmite à agitateur et sous pression diminuée, comme à l'exemple 2. La masse, même déshydratée, reste liquide.

*Exemple 4.* — 100 kilogrammes de potasse caustique industrielle, mise en poudre fine, sont chauffés peu à peu, sous pression diminuée, aux environs de 260°. La température est maintenue à ce degré jusqu'au complet départ de l'eau.

### 352.196. — Procédé pour augmenter l'action chimique du chlore,

SOCIÉTÉ B. MARGULIES ET Cie.

Comme on le sait, certaines réactions du chlore, qui, dans la lumière diffuse, ne s'accomplissent que difficilement ou même avec une lenteur telle qu'on peut les considérer pratiquement comme nulles, sont favorisées par l'action de rayons lumineux directs sur le mélange de réaction de façon à s'accomplir rapidement ou même instantanément.

Des études et des expériences complètes ont démontré que les rayons ultra-violetts sont ceux qui augmentent considérablement l'action chimique du chlore.

Le procédé qui forme l'objet de la présente invention consiste à soumettre le mélange de réaction contenant le chlore, ou le chlore même, ou encore des substances cédant du chlore, avant leur entrée



dans le mélange de réaction, à l'action des rayons ultra-violet; très souvent, on peut obtenir ce résultat d'une manière simple en disposant dans le récipient, qui renferme le mélange ou que parcourt le chlore, une source de lumière qui émet beaucoup de rayons ultra-violet. Cependant, dans beaucoup de cas, ce mode de disposition de la source de lumière n'est pas admissible et on est donc obligé de la disposer à l'extérieur du récipient à réaction, etc. Pour que, dans le cas de ce dernier mode de disposition et que l'on opère à la lumière solaire, le rayonnement ultra-violet puisse exercer son influence favorable à la réaction, on enferme, conformément à la présente invention, le mélange de réaction ou le chlore dans des récipients qui sont entièrement ou en partie en quartz ou en toute autre matière absorbant les rayons ultra-violet à un degré moindre que le verre ordinaire, comme par exemple le verre riche en acide silicique. On doit veiller strictement à ce qu'aucune cloison en verre ne se trouve interposée entre la source des rayons et les substances à exposer à l'action des rayons; si l'on opère donc, non à la lumière solaire, mais à la lumière électrique par exemple, on doit enlever le globe de verre des lampes à arc.

Le procédé indiqué ci-dessus est applicable pour accélérer la chloruration de composés organiques ainsi que pour hâter les opérations d'oxydation au moyen du chlore, comme par exemple, celles servant au blanchiment des matières fibreuses végétales à l'état brut ou travaillé.

Ce qui démontre la grande influence des rayons ultra-violet sur les opérations de chloruration, c'est qu'ils permettent d'exécuter aussi rapidement et avec un bon rendement les chlorurations que l'on ne pouvait effectuer jusqu'à présent que par des moyens détournés ou par l'intermédiaire de substances de contact ou de véhicules du chlore, par exemple la transformation du benzol en hexachlorure de benzol. Cette réaction s'opère surtout aisément si l'on introduit du gaz chlore dans le benzol contenu dans un récipient complètement ou partiellement en quartz, récipient éclairé soit par le soleil, soit par une source de lumière artificielle qui émet une lumière riche en rayons ultra-violet.

### 352.200. — Procédé pour la production des acides indophénolsulfoniques.

Firme K. OEHLER

Il est connu qu'on peut obtenir des indophénols

en quantités profitables du p-amido-phénol et des phénols seulement dans certaines conditions, c'est-à-dire à une température aussi basse que possible (voir le brevet allemand n° 157.288 en date du 30 octobre 1902 au nom de la Société Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation et le brevet français n° 326.088 du 4 novembre 1902 au nom de la Société Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation). De la p-phénylènediamine et du phénol on obtient seulement des traces d'indophénol (voir le brevet allemand n° 139.204 du 15 décembre 1901 au nom de la Société Léopold Cassella et C<sup>ie</sup>).

D'autres indophénols sont si instables qu'il faut les transformer en dérivés de diphénylamine immédiatement après les avoir obtenus.

Contrairement à ces faits la demanderesse a trouvé qu'on peut obtenir de l'acide p-phénylène diaminesulfonique et des phénols par oxydation simultanée en solution alcaline dans une réaction excessivement nette des acides indophénolsulfoniques de très bonne stabilité qu'on ne pouvait prévoir pour cette classe de corps.

Des échantillons conservés pendant plusieurs années ont été trouvés tout à fait inaltérés dans une nouvelle analyse, et après traitement par le sulfure de sodium ils ont produit des solutions jaunâtres des dérivés de la diphénylamine correspondants. Ils ne contenaient donc pas des produits de condensation, dont la présence se serait manifestée par une couleur violet brun sale de la solution, traitée par le sulfure de sodium.

Il ne faut pas maintenir la température basse, prescrite pour l'oxydation dans le brevet allemand n° 157.288; on peut aussi opérer à une température de + 5°.

Voici la description du procédé: 47 parties d'acide p-phénylènediaminesulfonique et 27,2 parties de m-crésol sont dissoutes dans 500 parties d'eau et 70 parties de lessive de soude de 35° B., refroidies par de la glace et oxydées avec une solution d'hypochlorite de sodium, équivalente à 8 parties d'oxygène. La température peut être élevée jusqu'à + 5° sans altérer considérablement le rendement. On obtient une solution violet bleuâtre de laquelle on peut séparer, par l'addition de sel marin, l'acide indophénolsulfonique sous forme d'un précipité ayant l'éclat métallique, presque dans la quantité théorique. Après avoir filtré et séché, on obtient une poudre brun noirâtre qui se dissout dans l'eau avec une coloration violet bleuâtre. La lessive de soude concentrée fait virer la nuance au bleu pur et



l'acide chlorhydrique aqueux la fait virer au bleu noirâtre. Dans l'acide sulfurique concentré l'acide indophénolsulfonique se dissout en prenant une teinte vert jaunâtre. Le sulfure de sodium fait naître la solution claire-jaune du dérivé de la diphénylamine.

L'acide indophénolsulfonique correspondant de l'o-crésol est obtenu de la même manière. La solution aqueuse en est un peu plus rougeâtre et vire aussi au bleu par l'addition de lessive de soude concentrée. L'acide indo-phénolsulfonique provenant du phénol se distingue par une solubilité excessivement facile et ne peut être précipité que très difficilement de la solution bleue d'oxydation par l'addition de sel marin.

L'acide indophénolsulfonique qu'on peut obtenir de l'acide  $\alpha$ -oxynaphtoïque de la manière susdite se dissout dans l'eau en donnant une teinte rouge bordeaux et se comporte d'une manière très semblable aux acides indophénolsulfoniques mentionnés plus haut.

Au lieu d'hypochlorite on peut employer en quantités équivalentes d'autres moyens d'oxydation agissant en solution alcaline. La position du groupe sulfonique dans ces acides indophénolsulfoniques n'est pas constatée d'une manière précise; il se trouve probablement en position méta à l'atome d'azote de liaison.

Les acides indophénolsulfoniques de ce procédé sont des produits intermédiaires précieux pour la fabrication des colorants soufrés. Par leur pureté ils sont aussi qualifiés pour la production de colorants contenant du soufre qui se distinguent par des nuances très pures.

### 352.246. — Procédé pour obtenir du ferrocyanure de sodium d'une solution de ferrocyanure de calcium.

ADMINISTRATION DES MINES DE BOUXWILLER

La présente invention a pour but d'extraire économiquement le ferrocyanure de sodium au moyen d'une solution contenant ce sel et du chlorure de calcium, qu'on a obtenu par l'addition de chlorure de sodium à une solution de ferrocyanure de calcium. D'après le brevet français n° 339.996 du 28 janvier 1904, on peut obtenir relativement facilement le ferrocyanure de sodium par la cristallisation à la suite du refroidissement de la lessive de ferrocyanure de sodium et de chlorure de calcium suffisamment concentrée.

On a constaté qu'en concentrant cette solution à ébullition à la pression atmosphérique, elle dépose à concentration suffisante un prussiate double de calcium et de sodium; le dépôt obtenu de cette lessive est dans ce cas particulier un sel double, savoir: ferrocyanure de sodium-calcium, et non, comme le dit le professeur Lassar Cohu dans *Buch der Erfindungen, Gewerbe und Industrie* de l'année 1889, t. VII, page 546, du ferrocyanure de sodium en forme de poudre anhydre.

Il est évident que ce ferrocyanure double de sodium et de calcium est à transformer ensuite pour obtenir le ferrocyanure de sodium.

Les deux procédés, isolément, ne donnent pas le résultat économique voulu.

On a trouvé au cours d'essais qu'on peut obtenir une extraction aussi favorable que possible du ferrocyanure de sodium d'une manière économique et rationnelle en combinant les deux opérations dans des conditions spéciales indiquées plus loin, où — observation que personne n'avait faite avant — le sel double ferrocyanure de sodium-calcium

$\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{matrix} \text{Na}^2 \\ \text{Ca} \end{matrix}$  qui peut être transformé d'une manière économique rationnelle et satisfaisante en ferrocyanure de sodium joue un rôle.

Le procédé est le suivant:

On concentre la solution de ferrocyanure de calcium mélangée avec la quantité correspondante de chlorure de sodium à la pression atmosphérique jusqu'à ce qu'elle commence à abandonner du sel double ferrocyanure de sodium-calcium; on continue ensuite la concentration, mais à une température sensiblement plus basse en opérant dans le vide.

Le sel double ferrocyanure de sodium-calcium qui s'était déjà formé, s'y dissout de nouveau et l'on obtient une solution de ferrocyanure de sodium bien plus concentrée.

L'explication de ce fait est la suivante:

Le sel double ne reste en solution qu'à une température basse, mais se dépose dès que la température hausse.

Le sel double maintenu en solution à une température basse a la tendance de se séparer en ferrocyanure de sodium et en ferrocyanure de calcium, qui sont plus solubles que le sel double lui-même; il en résulte, ainsi qu'il est dit plus haut, que dans les lessives concentrées dans le vide il y a une solution de ferrocyanure de sodium bien plus concentrée.



Lorsque cette opération en est arrivée là, on vide et refroidit la lessive qui donne une cristallisation abondante de ferrocyanure de sodium en beaux et gros cristaux. On continue à concentrer dans le vide à une température d'environ 60° l'eau mère restante, et cela jusqu'au degré de concentration où commence, même à cette température basse, la formation du sel double sous forme de précipité. — Ensuite, on vide de nouveau cette solution, on la sépare du sel double par décantation et on la refroidit.

Il se produit par suite une nouvelle séparation du ferrocyanure de sodium en de beaux cristaux. Après concentration, on chauffe la lessive restante à une température suffisante pour précipiter le ferrocyanure qui s'y trouve encore sous forme de sel double.

Cette séparation est rendue complète par la concentration combinée avec la chaleur. On sépare l'eau mère du chlorure de calcium sans valeur et l'on dissout dans l'eau, pour en faire une solution concentrée, le sel double obtenu par l'opération indiquée plus haut, en chauffant à une température modérée après y avoir ajouté du chlorure de sodium.

La température est à régler de manière à ne pas dépasser le degré (environ 60 à 70°) qui permet la plus forte concentration de la lessive, étant donné que, lorsqu'on dépasse une certaine température avec les substances en question, on précipite de nouveau le sel double comme tel.

La lessive obtenue de cette manière est refroidie et donne du ferrocyanure de sodium en beaux cristaux.

L'eau mère qui reste sert à la dissolution d'une nouvelle quantité de sel double, comme dans la dernière opération. Elle finit par se saturer de chlorure de calcium au point qu'elle ne peut plus servir au but indiqué et on la remet avec la lessive brute dans le procédé primitif.

La transformation du sel double en ferrocyanure de sodium décrite en dernier lieu, qui s'effectue bien et qui donne un résultat économique parfait, permet éventuellement aussi de transformer toute la quantité de ferrocyanure contenue dans la lessive brute.

On peut au besoin se passer de la concentration dans le vide, mais ce procédé contribue essentiellement à la bonne marche du procédé.

Lorsqu'on se passe de la concentration dans le vide et qu'à la suite de cela on amène la lessive à une plus haute température, on peut cependant

arriver au résultat voulu en changeant la manière de concentrer.

Le sel double ferrocyanure de sodium-calcium  $\text{Fe}(\text{CN})_6 \begin{smallmatrix} \text{Na}^2 \\ \text{Ca} \end{smallmatrix}$  offre, vis-à-vis des sels doubles ferrocyanure de potassium-calcium et ferrocyanure d'ammonium-calcium, l'avantage économique d'être, contrairement à ceux-ci, très soluble dans l'eau, de se décomposer en grande partie dans cette solution à une température de 60 à 70° et de donner facilement, par dissolution avec du chlorure de sodium, le ferrocyanure comme ferrocyanure de sodium en beaux cristaux après refroidissement de la solution.

Par cette manière de procéder, on peut obtenir la transformation totale du ferrocyanure de calcium en ferrocyanure de sodium avec le chlorure de sodium si bon marché et on peut se passer complètement de l'emploi du carbonate de soude d'un prix considérablement plus élevé.

### 352 344. — Production de phénylglycinates.

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN - ET SODA-FABRIK.

Pour isoler la phénylglycine du produit de réaction de l'acide chloracétique sur l'aniline, il faut alcaliniser, entraîner l'aniline par la vapeur d'eau, séparer l'anilide comme produit secondaire, puis mettre enfin la phénylglycine en liberté par un acide. Une partie notable de glycine est retenue par les eaux mères; pour l'en retirer, il faut concentrer ou extraire par exemple à l'éther, toutes choses assez embarrassantes mais indispensables. On ne pourrait, en effet, isoler le produit en évaporant simplement la solution alcaline de phénylglycine que l'on a dépouillée de son aniline, car elle renferme tous les chlorures d'alcalis formés en cours de réaction; le phénylglycinate mélangé à ce dernier, ne conviendrait plus guère à la fabrication de l'indigo.

Enfin l'anilide mentionnée plus haut demande, pour être transformée en glycine, un supplément d'opérations.

Le présent procédé permet d'isoler les sels de la phénylglycine en bon rendement et d'une manière aussi simple que rationnelle. Il consiste à transformer la totalité de la phénylglycine en anilide, à isoler cette dernière, puis à la saponifier. Pour cela, on peut procéder de façon à faire agir, comme de coutume, l'acide chloracétique sur un excès d'aniline, en présence d'eau ou non, puis à chauffer le produit de condensation, au besoin sous pression



diminuée, tant qu'il y a départ d'eau, à alcaniliser et entraîner l'aniline échappée à la réaction, par un courant de vapeur. L'anilide est filtrée; elle est pour ainsi dire insoluble et se trouve séparée de tout produit inorganique. Il suffit d'une molécule d'alcali pour la saponifier et d'évaporer à sec pour avoir du phénylglycinate pur.

*Exemple 1.* — 100 kilogrammes d'acide chloracétique sont chauffés pendant 3 heures à 100° avec 500 kilogrammes d'aniline. On monte à 120° et distille sous pression diminuée tant qu'il y a départ d'eau. On ajoute de la soude et chasse l'aniline par un courant de vapeur. La phénylglycinanilide se prend en cristaux par refroidissement. On la filtre, chauffe en vase clos avec de l'alcali caustique, molécule à molécule, chasse l'aniline dès que la saponification est terminée, puis évapore à siccité, sous pression diminuée, si l'on veut.

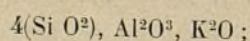
*Exemple 2.* — 100 kilogrammes d'acide chloracétique dissous dans 200 litres d'eau sont additionnés de 500 kilogrammes d'aniline. On fait bouillir 3 heures au réfrigérant à reflux et on distille ensuite l'eau sous pression diminuée, en ayant soin, en cours d'opération, d'élever la température de 120 à 140°, et on continue à chauffer tant que l'eau passe. On ajoute de la soude caustique, décante la couche aqueuse et verse le restant, composé d'aniline et d'anilide, avec de l'alcali caustique dans un autoclave à agitateur. On chauffe à 140° environ, puis distille l'aniline aussitôt que l'anilide est entièrement saponifiée et on évapore à sec la solution qui renferme le sel de phénylglycine.

### 352.275. — Traitement industriel de la leucite

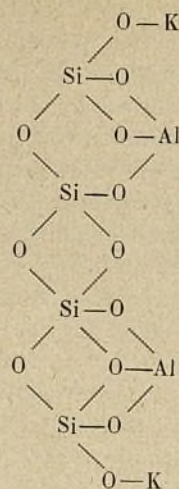
SOCIETÀ ROMANA SOLFATI

Les méthodes employées jusqu'à présent pour le traitement de la leucite ont été limitées à l'obtention de l'alumine et de la potasse à l'état de double combinaison, et généralement de sulfate alumineux-potassique, que l'on dénomme ordinairement alun. Les inventeurs ont cherché une méthode permettant d'obtenir, au moyen de la leucite, l'hydrate alumineux comme produit principal, et un sel de potasse comme produit accessoire.

La leucite est caractérisée par la formule empirique



qui, traduite en formule rationnelle, devient :

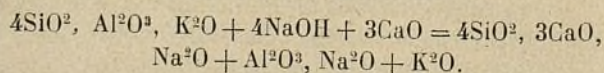


d'où il résulte évidemment que si l'on veut traiter ce minéral, par exemple avec de l'hydrate de soude, six molécules d'hydrate de soude sont nécessaires pour le traitement.

Toutefois, si l'on se limite à ce traitement, c'est-à-dire si l'on mélange la leucite avec l'hydrate de soude et que l'on chauffe le tout dans un four à la température du rouge naissant, et si l'on procède ensuite au lavage à l'eau, il s'ensuit que le silicate de soude, qui vient de se former, se dissout en même temps que l'aluminate, de sorte qu'en précipitant l'alumine du liquide à l'aide d'une des méthodes connues, l'on déterminerait simultanément la précipitation d'une grande partie de la silice du silicate sodique.

Pour obvier à ce grave inconvénient, les inventeurs unissent à la matière première de la chaux vive en quantité suffisante pour remplacer l'alumine de la leucite et former ainsi un silicate insoluble, permettant de séparer facilement l'alumine et la potasse de la silice.

Le procédé faisant l'objet de l'invention repose principalement sur la réaction suivante :



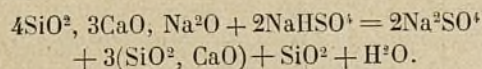
Il en résulte que théoriquement pour 436 parties de leucite pure, il faut un mélange de 160 parties d'hydrate de soude et de 168 parties de chaux vive ; mais pour assurer une réaction complète, il faut mélanger 240 parties d'hydrate de soude et 224 parties de chaux pour 436 parties de leucite pure.

Ce mélange légèrement hydraté est chauffé dans un four jusqu'à la température du rouge naissant,



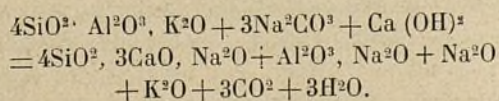
en prenant soin qu'il soit stratifié le plus finement possible, et non aggloméré. Après avoir retiré le mélange du four, on le lessive à chaud avec de l'eau, et on sépare ensuite par décantation le liquide clair. On précipite de ce dernier, par l'une des méthodes usuelles (addition d'alumine, d'acide carbonique, etc.), l'alumine à l'état d'hydrate, qui, par décantation et centrifugation successives ou par filtration et lavage, est séparé de la solution.

La solution résiduelle est concentrée sous un volume réduit pour être utilisée dans le traitement de nouvelles quantités du corps suivant la méthode employée pour précipiter l'alumine, puisqu'elle est composée d'hydrates de soude et de potasse avec des traces d'alumine. Il faut remarquer que dans le cas de la précipitation par l'acide carbonique, il est nécessaire, avant de concentrer le liquide alcalin, de convertir en hydrate, à l'aide de chaux vive, le carbonate alcalin qui s'est formé. Lorsque la solution est suffisamment concentrée on sépare le carbonate de potasse du carbonate de soude par les méthodes usuelles. Le fer contenu constamment dans la leucite (dont une partie reste en solution dans le liquide alcalin obtenu par le lessivage de la masse retirée du four, et lui donne une coloration vert émeraude) se précipite complètement si on fait passer de la vapeur d'eau à travers la solution. Le résidu, dont on a séparé par décantation l'aluminate de soude, contient de la soude à l'état de silicate double de soude et de chaux, comme on l'a dit ci-dessus. En traitant ce résidu par une solution de sulfate acide de soude proportionnée à la quantité d'alcali existant dans le silicate, on laisse libre l'alcali, qui en saturant l'acide du sulfate acide le transforme en sulfate neutre, comme l'indique la réaction suivante :



Ce traitement complète le procédé formant l'objet de l'invention.

Il est clair qu'au lieu d'employer un hydrate alcalin et l'oxyde de calcium, on pourrait employer un carbonate alcalin et l'oxyde hydraté de calcium de façon à obtenir également la décomposition de la leucite, suivant la réaction :



Mais dans ce cas la température à laquelle on doit

porter la masse est un peu plus élevée que celle indiquée pour l'hydrate alcalin : le reste du traitement est le même.

Au lieu de carbonate on pourrait employer un nitrate alcalin, par exemple le nitrate de potasse, en suivant la même marche, puisque ce nitrate se transforme par chauffage en hydrate en réagissant de la manière décrite ci-dessus.

### 352.419. — Procédé de fabrication de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique.

Par ERNST FRANZ JOSEPH HOPPE

On sait que l'on peut couramment fabriquer de l'acide chlorhydrique avec du chlore et de l'hydrogène en faisant agir ces deux gaz, en quantités moléculaires, directement sur une substance de contact, telle que le charbon ou le platine.

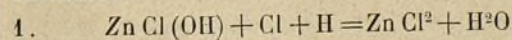
Il a été reconnu que ce procédé a de grands inconvénients. On ne peut ni obtenir des rendements suffisants, ni éviter sûrement les explosions, même en employant un certain excédent d'hydrogène.

D'après le procédé qui fait l'objet de la présente invention, on peut éviter ces inconvénients en faisant agir le mélange de chlore et d'hydrogène, non sur une substance de contact, mais sur certains chlorures métalliques, de façon qu'il se forme de l'acide chlorhydrique au moyen de réactions chimiques.

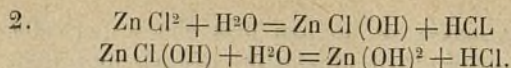
Le procédé repose, d'une part, sur l'observation qu'un mélange de chlore et d'hydrogène est absorbé par des chlorures ou oxychlorures et des hydroxydes basiques, dans des conditions telles qu'elles sont indiquées plus loin, et forme du chlorure et de l'eau, et, d'autre part, sur le fait connu que différents chlorures métalliques, comme par exemple le chlorure d'aluminium, le chlorure de zinc et le chlorure d'étain en particulier, lorsqu'ils sont chauffés en présence d'eau, se décomposent en partie en chlorures ou hydroxydes basiques et lorsqu'on les chauffe davantage, en oxydes) et en acide chlorhydrique.

L'invention repose encore sur cette autre observation que les chlorures ou hydroxydes basiques ainsi formés peuvent toujours être utilisés pratiquement pour l'opération de l'absorption de chlore et d'hydrogène avec formation de chlorure et d'eau.

En employant des combinaisons de zinc, par exemple, les réactions s'opèrent d'après les formules suivantes :







Cette propriété se manifeste déjà aussi dans les solutions aqueuses desdits chlorures métalliques, en ce que ces solutions accusent une réaction acide, que l'on peut reconnaître par le tournesol, phénomène qui montre qu'une décomposition en chlorure ou hydroxyde basique et en acide chlorhydrique a déjà eu lieu.

D'après le procédé actuel, on peut mettre utilement à profit de diverses manières les réactions susmentionnées pour transformer le chlore et l'hydrogène en acide chlorhydrique.

C'est ainsi que l'on peut, soit : 1° diriger la quantité de chlore et d'hydrogène qui prend naissance de préférence lors de l'électrolyse des solutions de sel commun de chlorure de potassium et solutions similaires, après saturation avec de la vapeur d'eau à une température convenable, sur des corps poreux qui sont remplis des chlorures métalliques à décomposer ou imprégnés de leurs solutions aqueuses concentrées, ou

2° La faire agir en un contre-courant sur les solutions de chlorure, en ce que les gaz des liquides qui tombent goutte à goutte circulent en sens contraire, ou

3° La faire passer par les solutions aqueuses des chlorures métalliques, ce qui peut s'effectuer avec pression ou sous pression, par exemple, par aspiration des gaz hors de la chambre d'électrodes.

Dans tous les cas, l'action repose sur une décomposition alternative du chlorure présent ou formé, par la chaleur, et une nouvelle formation passagère de chlorure par le mélange de gaz qui agit.

D'après ce qui a été dit plus haut, les chlorures, dont les solutions opèrent une réaction acide sur le tournesol, conviennent pour effectuer le procédé ; c'est ainsi que conviennent aussi, outre les chlorures d'aluminium, de zinc et d'étain précités, les chlorures de magnésium, d'antimoine, de cadmium, de bismuth et de bore, ainsi que les chlorures de fer, de chrome et de manganèse, ou des mélanges de ces chlorures.

La température à maintenir est différente pour chacun des chlorures et le degré de décomposition dépend aussi de la température employée. En général, des températures d'environ 100° C. donnent de bons résultats. Avec quelques chlorures, il faut employer une température plus élevée ; avec le chlorure d'étain par exemple, la température est même plus basse.

La décomposition ou vaporisation de l'acide entraîne un départ ou une vaporisation d'eau. On suppléera à ce départ d'eau ou on en rajoutera au fur et à mesure de sa consommation.

On peut transformer de la même manière le brome en acide bromhydrique.

On constatera, par l'expérience suivante, que la transformation indiquée a effectivement lieu d'une façon satisfaisante.

On introduit dans un alambic d'une contenance d'environ 300 centimètres cubes — qui est muni d'un réfrigérateur avec récipient, d'un entonnoir égoutteur ou autre dispositifs analogue pour amener l'eau, d'un thermomètre et d'un tube d'entrée et de sortie de gaz — 150 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'aluminium d'un poids spécifique de 1,33 à 1,35, qui contient en nombre rond 26 p. 100 de chlore. Cette solution commence, à 110° C., à laisser partir de l'eau, et à environ 120° C., à laisser partir de l'acide, et si l'on chauffe davantage avec précaution il s'y forme aussitôt des dépôts.

Pour cette expérience, on place 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dans un second alambic d'une contenance d'environ 250 centimètres cubes, qui est muni d'un tube de sortie de gaz, d'un tube allongé capillairement vers le bas pour aspirer l'air, et de deux électrodes (en charbon, par exemple), et qui communique avec le premier alambic au moyen d'une bouteille contenant de l'eau et que l'on chauffe convenablement.

On électrolyse ensuite avec un courant d'une intensité de 1,5 ampère, à une tension d'environ 4 volts, on chauffe la solution de chlorure d'aluminium contenue dans le premier alambic, par exemple dans un bain de sable, jusqu'à une température de 120 à 130° C., et l'on aspire à travers l'appareil en un courant lent le mélange de gaz dégagé, en laissant couler d'abord de l'eau chaude et ensuite de l'eau bouillante à la formation du chlorure d'aluminium à mesure que la distillation s'effectue.

Si, au bout de deux heures, on interrompt la réaction et si l'on aspire de l'air, tout en laissant refroidir le liquide, à travers le premier alambic en vue d'éliminer le chlore libre, dissous, il se trouve dans le produit distillé recueilli dans le récipient, duquel on éliminera aussi auparavant le chlore dissous par une aspiration d'air ou par chauffage, 2,5 gr. de chlore = 2,6 gr. d'acide chlorhydrique. Si l'on calcule que dans une heure il se dégagera  $1,3 \times 1,05 = 2,0$  gr. de chlore et une quantité équivalente d'hydrogène, il résulte que de ces 2,0 gr. de



chlore il en sera transformé 1,25 gr. = 62,5 p. 100 en acide chlorhydrique.

On peut utiliser le chlore en excès de toute manière voulue, en le traitant pour en former du chlorure de chaux, par exemple.

Dans cette expérience, la solution de chlorure d'aluminium contenant au début 26 p. 100 n'accusait plus à la fin de la réaction que 25,4 p. 100 de chlore, ce qui s'explique en ce que la teneur moindre de 0,6 p. 100 avait été décomposée en acide chlorhydrique lors du passage de l'air.

Le dosage de l'acide chlorhydrique était déterminé avec dilution convenable, d'après la méthode de Volhard, au moyen d'une solution titrée à 1/5 de nitrate d'argent normal et de sulfocyanure d'ammonium.

Pour démontrer plus facilement l'effet obtenu par ce procédé dans l'expérience indiquée plus haut, on forme le mélange de chlore et d'hydrogène par électrolyse de l'acide chlorhydrique. Pour le procédé pratique de fabrication de l'acide chlorhydrique, d'après la présente invention, on emploie des mélanges de chlore et d'hydrogène, tels qu'ils se présentent dans l'industrie ; ainsi on emploie, comme il a déjà été dit plus haut, des mélanges d'hydrogène et de chlore que l'on obtient par l'électrolyse technique des solutions de chlorures. On soumet ensuite ces mélanges, comme le mélange d'hydrogène et de chlore, obtenu pour l'expérience ci-dessus par électrolyse de l'acide chlorhydrique, à l'une des solutions de chlorures caractérisées ici.

L'application pratique et industrielle du procédé se fait de la même manière que celle indiquée dans l'expérience décrite précédemment. Il suffit, pour cela, d'augmenter les quantités à employer et les appareils en conséquence, de 10 à 100 fois par exemple.

D'après la présente invention, on fabrique aussi de la même manière l'acide bromhydrique.

352.616 — (C.-C.). — Filtre à formation et évacuation automatiques et continues de dépôt solides.

352.631. — Hoffmann (K.). — Toile à presser et à filtrer combinée.

352.750. — Société Westfälisch Anhaltische Sprengstoff Actien Gesellschaft. — Procédé pour la fabrication de matières explosives et de compositions pour le tir.

352.839. — De Schostakowsky (P.). — Procédé de filage des tubes en caoutchouc vulcanisé.

352.853. — Société l'Air liquide (société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude. — Appareil pour liquéfier l'air en plusieurs portions de compositions différentes.

352.854. — Walker (F.-G.). — Produit industriel nouveau à base de caoutchouc et de paille métallique.

353.278. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co. — Procédé de préparation des acides dialcoylbaturiques.

353.281. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co. — Procédé de production de parani-trooxyanthraquinones.

353.270. — Raison Oeler. — Procédé pour la production de colorants rouge-bordeaux à mordant.

353.273. — Société dite : Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co. — Procédé pour la préparation de colorants azoïques nouveaux et de produits intermédiaires pour cette fabrication.

353.339. — Haase (A.). — Procédé pour augmenter l'inflammabilité des mèches de bougies, veilleuses, cierges, etc.

353.229. — Hovattson (A.). — Filtre mécanique.

353.210. — Patin (O.). — Composition élastique.

353.467. — Petit (P.-J.). — Perfectionnements apportés des nitrites.

353.549. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co. — Production de colorants verts de la série de l'anthracène.

353.565. — Chatillon (E.). — Procédé pour la préparation de produits antimonieux pour la peinture et autres applications.

353.685. — Caldwell (F.-C.). — Presse.

353.730. — Halaubek (Mlle M.). — Procédé de fabrication de liquide d'amyloïde, de dextrose et éventuellement d'alcool (esprit de vin) au moyen de déchets de bois, etc.

353.765. — Muntadas (M.). — Hydrosulfite insoluble et inaltérable en poudre impalpable.

353.830. — Lalbin (E. L.). — Sublimation du soufre.

353.858. — Breteau (G. J.). — Procédé pour empêcher l'altération du chloroforme à l'air et à la lumière et en indiquer éventuellement toute décomposition.

353.928. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co. — Production d'acides thiazolsulfiques.

353.789. — Raison commerciale Kalbe et Co. — Procédé de préparation des dérivés diazoïques des acides orthoamidonaphtolsulfiques et de



- transformation de ces dérivés en matières colorantes.
- 353.816. — Société dite : Farfenbabriken vorm. Friedr. Bayer et Co. — Production d'un colorant nouveau se prêtant particulièrement à la fabrication des laques.
- 353.866. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de préparation des indophénols acétylés.
- 353.864. — Société G. Roth. — Procédé d'amélioration des explosifs d'aluminium.
- 353.756. — Société Générale de procédés d'extraction du caoutchouc. — Machine à décortiquer les racines et les lianes.
- 353.910. — Delavierre (J. D.). — Procédé d'épuration des eaux.
- 353.770. — Gascon (Mlle A.). — Pâte pectique transparente et adhésive par la chaleur.
- 353.970. — Guerrero de Smirnof (W.). — Procédé et appareil pour l'obtention des sels ammoniacaux et autres corps.
- 354.007. — Griese. — Perfectionnements à la fabrication d'acide meta-iodo-ortho-oxychinolin-ana-sulfonique.
- 354.018. — Société dite : Compagnie française de l'ozone. — Dispositif pour le refroidissement des ozoneurs statiques.
- 354.020. — Orro (M.). — Ozoneur rotatif.
- 354.272. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production d'hydrosulfites parfaitement stables.
- 354.335. — Zum Tobel (K.). — Récipient pour liquides chimiques facilement décomposables.
- 354.355. — Raison sociale C.-Emmanuel Merck. — Procédé de production de l'urée diéthylmalonique.
- 354.307. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de colorants soufrés jaunes.
- 354.364. — Société Fabrik Elektrischer Zünder G. M. B. H. — Amorce électrique à action retardée.
- 354.218. — Candy (F.). — Perfectionnements aux appareils à filtrer l'eau.
- 354.275. — Declercq (E.). — Dispositif de distribution pour appareils épurateurs d'eau.
- 354.348. — Redman (T.). — Perfectionnements aux valves centrales pour épurateurs de gaz.
- 354.358. — Jorgensen (J.) et Hasskerl. — Appareil pour la purification de l'eau.
- 354.106. — Compagnie des mines de Dourges.
- Procédé pour la captation et l'abatage des poussières de charbon dans les criblages, lavoirs, etc... et l'épuration des gaz en général contenant des poussières ou des minéraux en suspension.
- 354.394. — Sterne (T.). — Capsule sans soupape pour gaz comprimés ou liquéfiés.
- 354.402. — Guillaume (E.). — Perfectionnement apporté aux condenseurs, chauffe-vins réfrigérants, etc., ordinairement employés en distillerie ou autres industries similaires.
- 354.619. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de fabrication du dérivé, dipropylacétylé de la p-phénétidine.
- 354.452. — Raison sociale Maison C. Emmanuel Merck. — Procédé de production des acides dialcoylbarbituriques à l'aide des urées cyandialcoylacétyliques.
- 354.454. — Firme K. Oehler. — Procédé pour la fabrication d'un colorant monoazoïque bleu.
- 354.548. — Menge (J.). — Siccatif pour huiles couleurs à l'huile, laques, etc.
- 354.618. — Dubois (C.). — Applications nouvelles dans les peintures sous-marines de l'emploi simultané du sulfoeyanure de cuivre et de l'acide arsenieux.
- 354.649. — Société dite : Actien Gesellschaft Anilin für Fabrikation. — Procédé de production de laques rouges.
- 354.676. — Société dite : Actien Gesellschaft Anilin für Fabrikation. — Procédé de production de laques d'une nuance orange ou rouge-jaunâtre.
- 354.050. — Maschmeyer (A. G. H.). — Fabrication de substances à odeur de violette.
- 353.995. — Story. — Procédé de fabrication d'un succédané du celluloid, de la corne, de l'ébonite et d'autres substances analogues.
- 353.963. — Sanguinette. — Filtre épurateur à tambour oscillant.
- 353.992. — Farcot (E. F. M.). — Ventilateur épurateur à cyclone pour le traitement des vapeurs et gaz chargés de poussière solides et liquides.
- 354.066. — Douilhet (A.). — Stérilisateur électrique.
- 354.074. — Guillaume. — Rectificateur pour alambics.
- 354.140. — Filtre à surface filtrante mobile pour fluides gazeux ou liquides.

---

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

---

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