

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° 490

TOME XVI

OCTOBRE 1905

Revue des travaux récents sur les huiles essentielles (suite)

Essence de bruyère. — Essence nouvelle (Sch. B., avril-mai 1904) dont on ne connaît pas encore l'origine de la plante qui la fournit. Elle provient de l'Australie; elle possède un arôme agréable, une coloration bleu verdâtre pâle, son poids spécifique = 0,8587 à 15°, $\alpha_D = 2^\circ 44'$; elle est soluble dans 4,5 volumes et plus d'alcool à 90°.

Essence de cajeput blanc. — $d_{15}^\circ = 0,8908$; $\alpha_D = + 8^\circ 8'$; soluble dans 0,5 volume et plus d'alcool à 90°. Cette essence incolore a une odeur aromatique poivrée et doit contenir du cymène (Sch. B., avril-mai 1904).

Essence de cajeput vert. — $d_{15}^\circ = 0,8727$; $\alpha_D = + 32^\circ 40'$; soluble dans 5 volumes et plus d'alcool à 90°. Son odeur rappelle celle de l'alcool amylique et du cinéol, ce dernier a été reconnu par sa réaction à l'iodol (Sch. B., avril-mai 1904).

Essence de cajeput, larges feuilles. — $d_{15}^\circ = 0,8854$; $\alpha_D = + 9^\circ 7'$; soluble dans 2,5 volumes et plus d'alcool à 70°. Sa couleur est vert pâle et son odeur se rapproche du coriandre; elle doit donc contenir du linalol (Sch. B., avril-mai 1904).

Essence d'eucalyptus. — (Sch. B., avril-mai 1904).

Essence d'eucalyptus microcorys F. v. Müll.; $d_{15}^\circ = 0,9038$; $\alpha_D = + 12^\circ 29'$.

Essence d'eucalyptus punctata D. C. — $d_{15}^\circ = 0,9060$, $\alpha_D = + 4^\circ 10'$; on y trouve de faibles quantités d'aldéhyde cuminique.

Essence d'eucalyptus résinifera Smith. — $d_{15}^\circ = 0,9123$, $\alpha_D = + 6^\circ 1'$.

Dans les dernières portions de la distillation d'une essence d'*eucalyptus Globulus* on a trouvé des cristaux fondant à 88°5 après purification. Ils bouillaient à 283° (755 mm). Le pouvoir rotatoire spécifique en solution chloroformique à 12 0/0 était $[\alpha] = - 35^\circ 29'$. On doit avoir affaire à un alcool sesquiterpénique. Un essai pour obtenir le dérivé acétyle n'a donné que 50/0 d'éther. Une grande partie de l'alcool s'est transformée en hydrocarbure par déshydratation, et on a obtenu deux sesquiterpènes isomères dont les propriétés sont les suivantes :

Sesquiterpènes lévogyres :

Point d'ébullition 102-103° (6 mm.); 247 = 248° (748 mm.).

$\alpha_D = - 55^\circ 48'$.

$n_D^{20} = 1,49287$ $d_{15}^\circ = 0,8956$.

Réfraction moléculaire = 65,96.

Sesquiterpène dextrogyre.

Point d'ébullition : 265°5 — 266 (750 mm.); $\alpha_D = + 58^\circ 40'$.

$$n_D^{20} = 1,50602 ; d_{15} = 0,9236.$$

L'alcool sesquiterpénique ainsi que les hydrocarbures qui en dérivent ne correspondent à aucun corps connu. On n'est pas parvenu à en faire un dérivé cristallisé.

Dans leur Bulletin d'octobre 1904, Schimmel et Cie reproduisent les données qui leur ont été communiquées par MM. Baker et Smith sur les différentes essences d'eucalyptus d'Australie qui sont au nombre de 109.

Essence d'erythoxylon Monogynum. — Cette essence s'obtient par distillation du bois avec un rendement de 2,56 0/0. C'est une essence visqueuse cristalline dont l'odeur rappelle celle de l'essence de gayac. Son poids spécifique est inférieur à 1 ; indice d'acide = 6,77 ; indice d'éther = 1,56 ; point de fusion 42 à 45° ; indice d'éther de l'essence acétylée 131 ; soluble dans un volume d'alcool à 90° et plus.

Les dernières parties de la distillation fractionnée renferment le produit cristallin, elles passent à 212-216° à 8 mm. Elles sont dissoutes dans une petite quantité d'éther de pétrole et précipitées par congélation. On obtient un produit cristallisé en aiguilles brillantes fusibles à 177-180° dont la formule correspond à $C^{20}H^{32}O$. Ce pouvoir rotatoire spécifique en solution chloroformique est de + 32°28'.

L'acétate de cet alcool est un corps cristallin fondant à 72°73°. (*Sch. B.*, avril-mai 1904).

Essence d'eupatorium capellifolium. — Essence jaune pâle, obtenu par distillation de la plante en fleurs avec un rendement de 0,1 0/0 $d_{15} = 0,926$; $\alpha_D = + 18°38'$; I. A. = 7,11 soluble avec trouble dans 3,5 volumes et plus d'alcool à 90°. Cette essence renferme une grande quantité de phellandrène (*Sch. B.*, avril-mai 1904).

Essences volatiles des extraits de fleurs. — M. H. v. Soden (*Journ. f. prakt. chem.*, II, 69 (1904) 256) (d'après *Sch. B.*, oct.-nov. 1904) a fait une série d'essais très intéressants sur ce sujet. 1000 kgr. de fleurs de violette donnent 31 gr. d'essence verdâtre qui ne se solidifie pas au mélange réfrigérant : $d_{15} = 0,920$ $\alpha_{D17} = + 104°15'$; I. A. = 10 ; I. E. = 37. Elle se dissout très facilement dans l'alcool. L'odeur véritable de violette ne se dégage qu'après une dilution au 5.000° ou au 10.000°. Elle possède une légère odeur herbacée provenant du calice des fleurs. Cette essence sans tenir compte des frais de fabrication, reviendrait à 100.000 fr. le kgr.

Le réséda a donné pour 600 kgr. de fleurs 0,003 0/0 de rendement en essence jaune, à odeur forte de

réséda, elle se gèle par le froid. $d_{15} = 0,951$; $\alpha_{D17} = + 31°20'$, I. A. = 16, I. E. 85. Traitée par la potasse, elle donne des bases ammoniacales, elle contient aussi des aldéhydes.

L'essence de fleurs d'oranger s'obtient avec un rendement de 0,6 0/0. $d_{15} = 0,9245$ $\alpha_D = - 2°30'$; I. A. = 4, I. E. = 102 ; anthranilate de méthyle 6,90 0/0.

Le rendement pour la rose s'est élevé à 0,052 0/0 d'essence se figeant entre 5°-7° $d_{15} = 0,967$; $\alpha_D = - 1°55'$ I. E. = 4,6 ; I. E. après acétylation 295. Cette essence est constituée par 75 à 80 0/0 d'alcool dont 75 0/0 sont de l'alcool phényléthylque.

La rose d'Allemagne a donné 0,0107 0/0 d'essence, point de solidification + 12°. $d_{15} = 0,984$; $\alpha_D = + 0°9'$; I. A. = 3 ; I. E. = 4 ; I. E. après acétylation 313,5 ; teneur en alcool phényléthylque 75 0/0.

Les fleurs de jasmin donnent 0,77 0/0 d'essence ; $d_{15} = 0,9955$; $\alpha_D = 1°$, I. A. = 25, I. E. = 190 = 51 0/0 d'acétate de benzyle. L'essence renferme de l'indole et de l'anthranilate de méthyle.

Les fleurs de cassie (*acacia farnesiana*) produisent 0,084 0/0 d'essence, point de solidification : 18° à 19° ; $d_{27} = 1,040$; $\alpha_{D25} = - 0°40'$; I. A. = 42,50 ; I. E. = 114 = 30,9 0/0 de salicylate de méthyle.

Essence de Fenouil. — Cette essence peut devenir plus dense que l'eau (*Sch. B.*, oct.-nov. 1904). Lorsqu'on l'expose à l'air et à la lumière le poids spécifique augmente graduellement par suite d'oxydation et de phénomènes de polymérisation. L'anéthol se transforme en aldéhyde et en acide anisique et il se polymérise. Les essences ainsi modifiées peuvent arriver à ne plus se solidifier.

Une essence normale a comme propriétés :

$$d_{15} = 0,965 \text{ à } 0,975$$

Point de solidification + 3 à 6° parfois au-dessus de + 8°, soluble dans 6 à 8 volumes et plus d'alcool à 80°.

Une essence altérée avait comme propriétés :

$$d_{15} = 1,0053$$

Point de solidification - 8°, soluble dans 3 volumes et plus d'alcool à 80°.

Pour l'anéthol les différences sont encore plus marquées :

Anéthol :

$$d_{25} = 0,9846$$

$$\alpha_D = + 0°$$

$$n_{D25} = 1,56079$$

Point de solidification = $+21^{\circ}3$, soluble dans 2 volumes et plus d'alcool à 90° .

Le même anéthol après deux ans d'exposition à l'air et à la lumière :

$$d_{25} = 1,1245$$

$$\alpha_D = +0^{\circ}$$

$$\pi_{D25} = 1,54906$$

ne se solidifie pas même à -20° ; soluble dans 1,5 et plus d'alcool à 70° .

Le bisulfite donna un peu d'aldéhyde anisique, il n'y avait pas trace d'acide anisique, la majeure partie de l'anéthol s'était polymérisée.

Essence de fenouil d'eau. — Dans une essence privée de phellandrène, Schimmel et Cie (B., oct.-nov. 1904) remarquèrent qu'il se produisait une forte coloration rouge par l'acide fuchsine sulfureux. La solution bisulfite donna une combinaison cristalline qui par décomposition à la soude régénéra un aldéhyde. Cet aldéhyde bouillait à 89° (5 mm. de pression); ses propriétés étaient les suivantes : $d_{15}^{\circ} = 0,9445$; $\alpha_D = -36^{\circ}30'$; $n_D^{20} = 1,4911$. Son odeur rappelle celle de l'aldéhyde cuminique. L'analyse révéla qu'on avait affaire à un isomère du citral $C^{10}H^{16}O$ qu'on appelle le « Phellandrol ».

La semicarbazone est en petits cristaux fusibles à $202-204^{\circ}$, en essayant de mettre l'aldéhyde en liberté par l'acide sulfureux, il se résinifie.

L'oxime se prépare avec un rendement quantitatif, elle fond à $87-88^{\circ}$.

La phénylhydrazone se résinifie très facilement, elle fond à $122-123^{\circ}$.

Cet aldéhyde s'oxyde très facilement à l'air en donnant un acide fondant à $144-145^{\circ}$, possédant un même nombre d'atomes que l'aldéhyde.

Par oxydation à la solution de permanganate à 3 0/0 on obtient un acide fondant à $70-72^{\circ}$, bibasique de formule $C^9H^{16}O^4$. On a aussi un autre acide moins soluble dans l'eau fondant à $115-116^{\circ}$.

Par suite de son odeur voisine de l'aldéhyde cuminique il se pourrait bien qu'on fût en présence d'aldéhyde tétrahydriocuminique.

Les portions de l'essence de phellendrène qui ne se sont pas combinées au bisulfite ont été saponifiées puis fractionnées dans le vide.

Les parties les plus volatiles donnèrent un alcool dont les propriétés sont les suivantes :

Point d'ébullition : $197-198^{\circ}$.

$$d_{15}^{\circ} = 0,858$$

$$\alpha_D = -7^{\circ}18'$$

$$n_{D20} = 1,44991$$

Cet alcool possède à un haut degré l'odeur de la phellandrée. Il donne avec le carbonyle une phényluréthane fondant à $42-43^{\circ}$.

Cet alcool paraît avoir la composition $C^{10}H^{20}$.

Par oxydation, il ne donne ni aldéhyde ni cétone. On lui a donné le nom de androl.

Dans les parties bouillant vers 230° l'anhydride phthalique a permis d'isoler un alcool à odeur de rose, donnant une diphényluréthane fondant à 86 et 90° .

Essence de baies de genièvre. — Deux essences provenant de Russie présentaient un pouvoir rotatoire dextrogyre de $+7^{\circ}$ et $+8^{\circ}$, tandis qu'ordinairement cette essence est lévogyre. Les autres propriétés étant normales, on se trouve en présence d'une anomalie qui peut dépendre de la provenance ou de l'emploi d'une autre plante. (Sch. B., oct.-nov. 1904).

Essence de géranium. — Une étude des parties bouillant au-dessous du géranol et du citronellol a été entreprise par Schimmel et Cie (B. avril-mai 1904); 30k. de géranium de la Réunion ont été fractionnés et on a recueilli les 5 premiers kilos par fraction de un kilo.

La majeure partie était formée de menthone et de linalol. Pour séparer ces deux composés, il a fallu transformer le menthone en son oxime et distiller à la vapeur d'eau qui entraîne le linanol. Après purification le point de fusion de l'oxime était de 58 à 59° et la partie séparée bouillait à $68-70^{\circ}$ (5 mm.) et à $198-200^{\circ}$ (750 mm.); ses propriétés sont les suivantes : $d_{15}^{\circ} = 0,872$; $n_D^{20} = 1,4619$; $\alpha_D = -1^{\circ}40'$; le carbonyle donne la linalylphényluréthane fondant à $65^{\circ}-66^{\circ}$; le linalol a été encore caractérisé par oxydation et caractérisation du citral.

Les parties les moins volatiles bouillant de 100 à 140° (30 gr. environ) présentaient l'odeur de l'alcool amylique; la phényluréthane fondait à $41-43^{\circ}$, on n'a donc pas affaire à l'alcool isoamylique.

La portion bouillant de 155 à 162° avait les propriétés suivantes : $d_{15}^{\circ} = 0,854$; $\alpha_D = -19^{\circ}11'$. Elle donne un nitrosochlorure fondant à 102° dont la combinaison avec la benzylamine fondait à $122-123^{\circ}$, on a donc affaire au pinène.

Les fractions passant à $60-70^{\circ}$ (6 mm.) présentaient faiblement la réaction du phellandrène, le nitrate obtenu fondait à $114-115$, mais faute de matière, la purification n'a pas pu être poussée assez loin.

A noter les recherches comparatives sur les essences de géranium de Cannes de MM. Jeancard et Satie (Bul. Soc., ch., 3. t. XXXI, 1904) portant sur l'influence des conditions atmosphériques sur la

constitution des essences. Les variations atmosphériques ont été les suivantes : en 1901 augmentation régulière de l'humidité journalière d'avril en août ; les températures de la journée et de la nuit suivent les mêmes variations. En 1902, l'humidité journalière est maxima en juillet ; la température de la journée est maxima en août, celle de la nuit passe par un minimum en mai et par un maximum en août. En 1903, l'humidité passe par un léger minimum en juin et par un maximum en août. La température de la journée croît régulièrement tout en restant inférieure à la normale, son maximum est en juillet au lieu d'août. En septembre et octobre la température de la journée décroît tout en restant au-dessous de la normale.

Le poids spécifique moyen des essences diminue de 1901 à 1903 ; le pouvoir rotatoire varie très peu d'une année à l'autre.

En 1903, la solubilité moyenne dans les alcools à 70° et 65° est un peu plus faible.

La solubilité est moins élevée les premières semaines ; à la huitième, il y a un léger dépôt de paraffines avec un excès d'alcool à 70 ou à 65°.

La viscosité moyenne est plus élevée en 1903 et plus faible en 1901. Elle varie peu d'une semaine à l'autre pour les années 1901 et 1902 tandis qu'elle est très variable en 1903.

L'acidité moyenne diminue légèrement de 1902 à 1903. Pour 1903, elle tend à diminuer du commencement à la fin de la campagne.

L'indice de saponification après acétylation ainsi que la teneur en alcool subit de très faibles variations.

La teneur en citronellol déterminée à l'acide formique cristallisable était : en 1901 : 38,27 0/0 ; en 1902 : 40 0/0 et en 1903 elle variait de 37,09 à 43,02 0/0.

Comme conclusions les nuits froides diminuent la proportion des alcools ainsi que la quantité d'essence contenue dans la feuille et la proportion de citronellol par rapport au géraniol est plus forte.

Les travaux publiés par les mêmes auteurs sur le néroli, le petit-grain et le géranium on peut conclure d'une façon générale que : à un abaissement de la température de la nuit correspond toujours une diminution de la teneur en alcools libres ; pour les essences de néroli et de petit-grain, cette diminution des alcools libres est compensée par une éthérification plus active ; pour l'essence de géranium, cette diminution porte uniquement sur le géraniol, le citronellol au contraire augmentant légèrement.

Essence de ginger-grass. — La plante servant à la distillation est peu connue et cette essence était considérée jusqu'à présent comme une qualité de palmarose inférieure. Elle est toujours arrivée falsifiée.

Une essence reçue par Schimmel (B. avril-mai 1904) avait les propriétés suivantes : $d_{15} = 0,9380$, $\alpha_D = + 22^{\circ} 40'$; I. S. 24 ; I. S. de l'essence acétylée 166. Elle se dissolvait dans l'alcool à 70°, 2,3 volumes et par addition subséquente, il y avait un trouble. Cette essence n'a pas donné de réaction du phellandrène, elle distille de 50 à 100° à 5 mm.

Les premières portions ont donné la réaction du phellandrène, il a pu être caractérisé dans la portion passant à 80°.

La portion principale se trouve formée d'un mélange de géraniol et d'un alcool inconnu dont l'acétate rappelle l'odeur de la menthe crêpue ; l'alcool régénéré de l'acétate a les propriétés suivantes :

$d_{15}^{\circ} = 0,9503$, $\alpha_D = + 8^{\circ} 40'$; $\pi_D 20 = 1,49735$, sa formule serait $C^{10}H^{16}O$.

Parmi les acides provenant de la saponification se trouve un acide cristallisé fondant à 106-107°.

Une nouvelle purification de l'alcool inconnu (B. oct.-nov. 1904) par traitement à l'acide formique a conduit aux propriétés :

228-229° (755 mm.) $d_{15}^{\circ} = 0,9536$, $\alpha_D = + 12^{\circ} 5'$; $\pi_D 20 = 1,49761$, formule $C^{10}H^{16}O$.

L'oxydation par le mélange de Beckmann conduit à un aldéhyde $C^{10}H^{14}O$ et à un acide fondant à 132°. L'aldéhyde a été purifié par sa combinaison bisulfite. La semi-carbazone fond à 198-198,5°.

La réduction de l'alcool en hydrocarbure par l'acide iodhydrique conduit à des résines et à un carbure à odeur de cymène bouillant entre 172-179°.

L'essence de ginger-grass a encore révélé la présence du limonène droit et du dipentène.

L'acide fuchsine-sulfureux et le bisulfite de soude ont révélé la présence d'aldéhyde dans la partie bouillant au-dessus des terpènes dont les propriétés sont : ébullition 221 à 224° (754 mm.), $d_{15}^{\circ} = 0,9351$, $\alpha_D = + 0$; $\pi_D 20^{\circ} = 1,47348$.

Son odeur rappelle l'aldéhyde cœnanthique et le citronellol. La semicarbazone fond à 169-170° ; la semioxamazone à 244-245° ; la phénylhydrazone à 63°, l'acide β naphthocinchoninique à 261 et l'oxime à 115-116°. Sa formule est $C^{10}H^{16}O$. L'alcool correspondant à cet aldéhyde a les propriétés :

P. E. 89-91 (4 mm.), 236-238 (755 mm.) ; $d_{15}^{\circ} = 0,9419$; $\alpha_D = \pm 0$, $\pi_D 22 = 1,48652$.

Il donne une phényluréthane fondant à 100-101°. Sa formule est $C^{10}H^{18}O$.

Cet aldéhyde s'oxyde facilement à l'air en donnant un acide $C^{10}H^{16}O^2$ fondant à 106-107°. L'aldéhyde donne un dérivé bromé fondant à 116-117°.

Essence de girofle. — A noter la nouvelle méthode de M. Thoms (*Archiv der Pharm.*, 241, 1903) qui permet de doser l'eugénol total. On saponifie 5 gr. d'essence par 20 gr. de solution de soude caustique à 15 0/0 en chauffant une demi-heure au bain-marie. Puis on sépare les parties non dissoutes et on traite au chlorure de benzoyle et on dose comme dans la méthode primitive.

La méthode de dosage de l'eugénol libre subit aussi une petite modification, en ce sens qu'il sépare les parties non dissoutes dans la soude avant l'addition du chlorure de benzoyle.

Essence de gouft et essence de sheih. — Deux essences nouvelles obtenues par distillation de plantes algériennes et examinées par MM. P. Jeancard et C. Satie (*Bul. soc. chim.*, 3, t. XXI, n° 8, 1904). Voici les propriétés de ces deux essences :

	Essence de gouft	Essence de sheih
Poids spécifique à 9°5..	0,8720	0,9540
Pouvoir rotatoire à 10°..	15°20	trop colorée
Viscosité apparente à 9°5	43 "	163 "
Viscosité spécifique à 9°5.	49 "	710 "
Acidité	1,12	8,4
Indice de saponification.	14	66,5
Indice de saponification après acétylation....	42	129,5

La distillation fractionnée de l'essence de gouft donne :

avant	170° — 75 0/0
après	170° — 25 0/0

Le pinène gauche a été caractérisé par son nitrosochlorure fondant à 103°. De la portion passant après 170°, on a pu isoler par traitement à l'anhydride phthalique quelques gouttes d'un alcool primaire à odeur de géraniol.

L'essence de sheih renferme 15 0/0 de produits solubles dans la soude dont le dérivé benzoylé fond à 107-108° ; celui par saponification donne un produit fondant à 51° on serait donc en présence de l'éther diméthylque du pyrogallol.

La présence du thuyol et la thuyone est presque certaine dans cette essence.

Essence de feuilles de laurier. — M. Br. Molle (*Über die Zusammensetzung des ätherischen Lorbeeröles und zur Kenntniss seines Hauptbestandtheiles des Cineols. Inauguraldissertation*, Bâle) (d'après *Sch. B.*, avril-mai 1904)

a trouvé comme acides libres, l'acide acétique, l'acide isovalérienique et l'acide isobutyrique. L'eugénol s'y trouve aussi pour 1,7 0/0 à l'état libre et 0,4 0/0 à l'état combiné. Il n'a pas trouvé d'aldéhyde ni de cétone. Les acides retirés par saponification sont l'acide acétique et vraisemblablement l'acide valérienique et l'acide capronique. Il a aussi rencontré un acide solide monobasique $C^{10}H^{14}O^2$ fondant à 146-147°.

Le pinène y a été identifié ; dans les portions passant de 170 à 180° on rencontre du cinéol ; dans celles de 212 à 230° du géraniol. Il doit se trouver aussi des alcools sesquiterpéniques à côté de sesquiterpènes mais on n'a pas obtenu de dérivés caractéristiques.

Les essais faits sur la réduction du cinéol par l'acide iodhydrique ont donné les meilleurs résultats en chauffant à 220-225 pendant une heure en tubes scellés ; on obtient ainsi un hydrocarbure de ce cinéolène $C^{10}H^{18}$ et un polymère.

Essence de kuromoji. — Cette essence provient du Japon, elle est jaune pâle presque incolore $d_{15}^0 = 0,8947$; $\alpha_D = -14^029'$; I. E. = 29,87 ; soluble dans 0,9 volumes et plus d'alcool à 80°. L'essence contient du cinéol et elle possède aussi une odeur de coriandre qui laisserait supposer du linalol. La composition de cette essence diffère un peu de celles déjà analysées (*Shlim. B.*, avril-mai 1904).

Essence de limette. — Schimmel et Cie, ont reçu de St.-Dominique deux essences de limette, une obtenue par expression l'autre par distillation.

Voici les propriétés de l'essence par expression : $d_{15}^0 = 0,9008$; $\alpha_D + 36^017'$; α_D du premier dixième du distillat + 39°80' I. A. = 6,05 ; I. E. = 29,55 ; résidu d'évaporation : 17,8 0/0 ; soluble dans 4 volumes et plus d'alcool à 90° en un liquide légèrement trouble par suite de dépôt de paraffine, cette solution alcoolique présente une fluorescence bleue qui laisserait supposer la présence d'anthranilate de méthyle.

L'essence elle-même est jaune et possède une odeur fraîche très agréable, rappelant l'essence de citron.

L'essence obtenue par distillation est d'odeur désagréable rappelant la térébenthine ; ses propriétés sont les suivantes : $d_{15}^0 = 0,8656$; $\alpha_D = +46^036'$; α_D du premier dixième du distillat + 53°8' ; I. A. = 1,8 ; I. E. = 4,05 ; résidu d'évaporation 3,16 0/0 ; soluble avec un léger trouble dans 4,5 volumes et plus d'alcool à 90°.

L'essence distillée de limette a été étudiée par

MM. H. E. Burgess et Th. H. Page (*J. ch. soc.*, 85, 1904) sur un échantillon d'essence concentrée. Par distillation entre 100 à 105° à 17 mm. il passe surtout du terpinéol gauche fusible à 35° $d_{15}^0 = 0,941$; $\alpha_D = -20^\circ$, $\pi_{D20} = 1,4829$; point d'ébullition 214° (762 mm.). L'identification a été complétée par la formation des différents composés caractéristiques.

La fraction renfermant le terpinéol possède l'odeur caractéristique de l'essence de limette bien que le terpinéol isolé soit peu odorant, les auteurs supposent donc que ce parfum spécial est fourni par un isomère liquidé du terpinéol à point d'ébullition un peu plus bas. Aucune preuve ne vient justifier cette supposition.

La proportion passant de 130 à 140° (17 mm.) renferme en majeure partie des hydrocarbures. On a pu isoler un sesquiterpène $C^{15}H^{22}$ appelé « Limène ».

Il se résinifie facilement, il bout à 131° à 9 mm.; $d_{15}^0 = 0,873$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$; $\pi_D 19,5 = 1,4910$; réfraction moléculaire 68,2. Il correspond à la formule $C^{15}H^{22}$.

Comme dérivé de ce sesquiterpène on a préparé le trichlorhydrate d'où on peut isoler l'hydrocarbure. Ce chlorhydrate cristallise très facilement, il fond à 79-80°, il se dissout dans l'éther; ce limène fait également partie des essences de limette par expression et de l'essence de citron.

Essence de menthe. — MM. T. J. Parry et C. T. Beunet (*Ch. and Drug.*, 1904, 854) appellent l'attention sur la falsification de cette essence. Trois échantillons possédaient les propriétés suivantes :

	A	B	C
Poids spécifique à 15°.....	0,9086	0,9080	0,9080
Pouvoir rotatoire..	— 24°	— 25°	— 24°
Indice de réfraction à 20°.....	1,4670	1,4670	1,4673
Menthol total.....	48 0/0	48 0/0	49,1 0/0

Ces essences étaient insolubles dans l'alcool à 70°, 30 à 50 0/0 surnageaient à la surface. Par distillation fractionnée on a :

	Echantillon A. pour cent	p. sp.	P. Rot.	Ind. réfr.
1	25	0,898	— 70°40'	1,4628
2	25	0,9018	— 20°	1,4629
3	25	0,0085	— 29°30'	1,4640
4	40	0,9110	— 40°	1,4668
5	40	0,9186	— 43°	1,4775
Résidu	5	—		1,4850

Echantillon C

	Pour cent.	P. sp.	P. rot.	Ind. réf.
1	25	0,895	— 8	1,4640
2	25	0,903	— 18	1,4626
3	25	0,907	— 30	1,4631
4	5	0,910	— 37	1,4657
5	5	0,910	— 39	1,4675
6	5	0,913	— 40	1,4701
7	5	0,921	— 44	1,4802

Résidu

La fraction 7 a été redistillée, les dernières fractions sont beaucoup moins solubles que les fractions correspondantes d'une essence de menthe américaine pure et elles possédaient l'odeur d'essence de cèdre.

Les auteurs donnent ensuite des tableaux comparatifs de fractionnement d'essence pure et additionnée de triacétine, d'essence de copahu et d'essence de cèdre.

Essence de mentha citrata Ehrh. — Plante connue dans la Floride sous le nom de « bergamot mint ». On obtient par distillation des jeunes plantes environ 0,2 0/0 d'essence jaune pâle, à odeur de lavande : $d_{15}^0 = 0,826$, $\alpha_D = -5^\circ 35'$; I. E. = 31,28 = 10,95 0/0 d'acétate de linalyle, soluble dans 2 volumes et plus d'alcool à 70° :

Une essence provenant de la distillation de feuilles gelées avait les propriétés : $d_{15}^0 = 0,8895$; $\alpha_D = -1^\circ 41'$; I. E. = 111,28 = 38,95 0/0 d'éther en acétate de linalyle solubles dans 2 volumes et plus d'alcool à 70° (*Sch. B.*, avril-mai 1904).

Essence de monarda citriodora. — M. J. W. Braudel (*Ph. Rev.*, 1904-153) a obtenu 1 0/0 d'essence par distillation de l'herbe sèche; sa densité = 0,9437 à 20°. Elle renferme 65 0/0 de phénols parmi lesquels le corvacrol a été caractérisé par la combinaison benzoylée de son dérivé nitrosé et l'hydrothymoquinone fondant à 140°. L'essence contient encore 1,2 0/0 de citral et probablement du cymène.

Essence de monarda didyma. — L'herbe à moitié desséchée donne 0,04 0/0 d'une essence jaune d'or, d'odeur ambrée, $d_{15}^0 0,8786$; $\alpha_D = -24^\circ 36'$, soluble dans 1,5 à 2 volumes d'alcool à 70°, une addition d'alcool produit un précipité de paraffines (*Sch. B.*, oct.-nov., 1904).

Essence de monodora myristica. — M. Thoms (*B. der Deut. ph. Ges.*, 1904-24) par distillation à vapeur sous pression a obtenu avec les semences de *monodora myristica* Dunal 7 0/0 d'essence de coloration jaune et à fluorescence jaune verdâtre, $d_{15}^0 = 0,896$, pouvoir rotatoire spécifique — 64°,96. Après élimi-

nation des acides libres et des phénols, la distillation fractionnée dans le vide donne une portion terpénique $d = 0,842$ à 20° se composant presque uniquement de limonène, point d'ébullition 74 à 76° (16 mm.); $\alpha_D^{20} = 106^\circ,68$ et $[\alpha]_D^{20} = -125^\circ,5$; point de fusion du nitroschlorure 103° à 105° .

La troisième portion bout entre 110° et 116° (16 mm.) et renferme un composé de formule $C^{10}H^{16}O$ probablement identique au myristical. Une essence distillée par Schimmel et C^{10} avec un rendement de $5,37$ 0/0 avait les propriétés suivantes : $d_{15^\circ} = 0,859$ $\alpha_D = -117^\circ 40'$, I. A. = $1,36$, I. E. = $3,4$, I. E. de l'essence acétylée = $27,11$: soluble dans 4 volumes et plus d'alcool à 90° .

Essence de moutarde. — M. Schlicht (*Pharm. Zt.*, 1903, 184) critiquant la méthode employée par la pharmacopée allemande IV pour le dosage de l'essence de moutarde dans les semences propose la méthode suivante : 25 gr. de moutarde en poudre sont d'abord laissés à digérer avec de l'eau pendant 4 heures à température ordinaire puis on fait bouillir 15 minutes. Quand le tout est bien refroidi, on ajoute la solution de myrosine et on laisse 16 heures; ou bien on mélange la poudre de moutarde avec 300 cc. d'eau et $0,5$ d'acide tartrique et on laisse 16 heures. Le ballon qui a servi aux digestions est adapté à un réfrigérant et on distille. L'essence distillée est oxydée au permanganate de potasse et on dose l'acide sulfurique.

M. Vuillemin (*Pharm. Cent.*, 1904, 384) propose le processus suivant : 5 gr. de poudre de moutarde sont mis dans un ballon avec 100 cc. d'eau à 25° 30° ; on laisse 1 heure le récipient étant bouché et agité de temps en temps. On agite ensuite 20 cc. d'alcool et on adapte le ballon à un réfrigérant Liebig suivi d'un matras d'Erlenmeyer contenant 30 cc. de solution d'ammoniaque et 10 cc. d'alcool. On distille, on ajoute au distillat 3 à 4 cc. de solution de nitrate d'argent et on chauffe pour agglomérer le sulfure d'argent. On filtre; on lave à l'eau, l'alcool et l'éther; on sèche et on pèse. Le poids de sulfure multiplié par $8,602$ donne le pourcentage de l'essence de moutarde.

Essence de néroli. — M. P. Freundler (*Bul. Soc. chim.*, III, 31, 1904) en chauffant l'anthranylate de méthyle entre 100° et 120° avec l'isocyanate de phényle a obtenu la thiophénylcétotétrahydroquinazoline fondant au-dessus de 300° ; elle se dissout difficilement dans NaOH et l'alcool. Le picrate de l'éther anthranilique s'obtient par mélange des solutions alcooliques chaudes des deux composants, en aiguil-

les jaunes assez facilement solubles dans l'alcool, fondant à $103-104^\circ$.

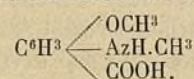
Essence de nigella. — MM. H. Pommerchue et O. Keller (*Arch. der. Pharm.*, 242, 295, 299) continuent leurs travaux sur la damascénine. Par oxydation du chlorhydrate par le permanganate de baryum, on obtient de l'acide oxalique et des bases volatiles : l'ammoniaque et la méthylamine. La damascénine bouillie avec de l'eau de baryte est influencée comme par les solutions alcalines fortes.

La potasse alcoolique donne un acide amidé bien cristallisé isomère de la damascénine appelé damascénine S. Par cristallisation dans l'eau, elle donne des prismes rhombiques renfermant $3H_2O$, s'efflorescant à l'air; ils fondent à 78° et sont fluorescents dans l'alcool. L'acide anhydre fond à $143-144^\circ$. L'analyse conduit à la formule $C^9H^{11}AzO^3 + 3H_2O$ ainsi que le poids moléculaire.

Le brome donne avec la damascénine un bromhydrate de dibromodamascénine, la damascénine S donne aussi un dibromure.

Le dérivé monoacétylé fond à $203^\circ-204^\circ$.

La formule de la damascénine S serait :



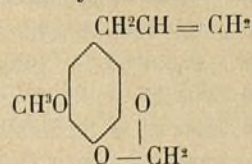
Essence de noix muscades. — M. Thoms (*Berliner Berichte*, 36, 1903, 3446) montre que la myristicine renferme un chaînon allylique au lieu du groupe butylénique indiqué par Semmler.

Les propriétés de la myristicine analysée sont les suivantes : point d'ébullition $149^\circ 5$ à 15 mm., $d_{15^\circ} = 1,1425$. La potasse alcoolique donne l'isomyristicine fondant à $44-46^\circ$ par transformation de la combinaison allylique ou combinaison propénylique; on obtient aussi un phénol. Les deux myristicines se distinguent par l'action du brome, l'un donne un produit huileux, l'autre un produit cristallisé fondant à 109° . Le dibromure de la dibromomyristicine fond à 130° et celui de l'isodibromomyristicine à 156° .

Le sodium donne par réduction la dihydromyristicine bouillant à $149-150^\circ$ à 17 mm.

L'aldéhyde myristicique obtenu fondait à 131° et l'acide à 210° .

La formule de la myristicine serait donc :



Essence d'opoponax. — Une essence préparée par Schimmel et C^{ie} (B. S., oct.-nov. 1904) présentait les propriétés suivantes :

Densité à 15° 0,895.

Pouvoir rotatoire — 12°35'.

Indice de saponification 14,5.

Insoluble dans un volume d'alcool à 90° ; soluble, en un liquide qui n'est pas absolument clair dans 8 volumes d'alcool à 90°.

L'indice de saponification augmente après acétylation, donc présence de produits alcooliques.

Une grande partie de l'essence distille sous une pression de 3 mm. entre 45° et 130°. Le résidu de la distillation a été traité par l'anhydride phtalique pour en retirer les alcools sesquiterpéniques. On obtient ainsi un alcool très difficilement entraînable à la vapeur d'eau et distillant sous une pression de 2 mm. entre 135°-137°, en donnant un produit visqueux incolore dont l'odeur rappelle l'opoponax.

L'isocyanate de phényle donne un phényluréthane cristalline qui n'a pas donné de point de fusion constant malgré plusieurs recristallisations, on aurait donc affaire à un mélange d'alcool.

A la pression ordinaire l'essence d'opoponax bouillait à 260-270° en majeure partie, cette fraction dissoute dans l'éther et traitée par l'acide chlorhydrique gazeux donne un chlorhydrate solide fondant à 80°, inactif dont la composition serait $C^{12}H^{24}.3HCl$. Ce serait donc un sesquiterpène à trois doubles liaisons. L'hydrocarbure régénéré bouillait à 114-115° (3 mm.) et à 260-285° à la pression ordinaire.

La densité à 15° = 0,8708.

Pouvoir rotatoire : $\pm 0^\circ$.

$N_{D_{20}} = 1,48873$.

E. THEULIER.

(A suivre).

L'INDUSTRIE DES ENGRAIS CHIMIQUES AUX ETATS-UNIS

Les Etats-Unis d'Amérique possèdent d'importants gisements de phosphates, et l'existence de cette richesse naturelle est une des raisons pour lesquelles l'industrie des engrais chimiques a pris rapidement, de l'autre côté de l'Atlantique, un développement aussi considérable qu'en Europe. Cette situation spéciale de la grande République américaine mérite d'être connue en France, où l'on ne s'attend pas assez à la formidable concurrence qui ne peut manquer de surgir bientôt sur ce ter-

rain. Un seul chiffre suffit pour marquer combien est fondée cette crainte : en 1904, les Etats-Unis ont produit 1.800.000 tonnes de superphosphates, et si, notamment au Texas, les cultures cotonnières ont absorbé la plus grande partie de cette formidable production, il n'en demeure pas moins établi que 250.000 tonnes ont été exportées, et que l'importation des produits similaires européens a été à peu près nulle.

D'une façon générale, les établissements où se font le travail des phosphates et leur transformation en superphosphates ne brillent pas par le luxe de leur construction, et la première impression que ressent le visiteur en s'approchant des bâtisses très quelconques qui les constituent est bien loin d'être favorable. L'odorat n'est, d'ailleurs, pas moins désagréablement affecté que la vue, et, grâce à l'absence à peu près totale de ventilation dans les ateliers, on se sent généralement pris à la gorge, dès l'entrée, par des poussières et des vapeurs littéralement suffocantes. Sous ce rapport, les usines américaines présentent une différence considérable avec les usines françaises auxquelles elles sont du reste très inférieures en tout ce qui concerne l'hygiène et la salubrité.

Elles leur sont, par contre, infiniment supérieures au point de vue économique. On est forcé de constater que les usiniers américains, bien plus que leurs collègues français, ont porté tous leurs efforts sur la diminution des frais généraux et sur l'introduction des machines partout où il est possible de les employer pour remplacer la main-d'œuvre. A part les dockers et les coltineurs nègres auxquels est réservé le travail de force, tout le personnel n'a pour mission que de surveiller les divers éléments d'une installation mécanique très complète. Grues et transbordeurs, trémies automatiques de distribution, broyeurs, cribleurs, mélangeurs, ensacheurs, bascules à action continue, toute la manipulation à l'intérieur de l'usine se fait par des machines perfectionnées à commande généralement électrique, dont la marche réduit au minimum l'intervention directe de l'homme dans les travaux intérieurs de l'usine. Ce « mécanisme » poussé à peu près jusqu'à ses limites est une nécessité impérieuse dans un pays où les salaires sont élevés et les ouvriers souvent indociles. Il faut s'attendre, du reste, à ce que ce soit bientôt une nécessité pour nous.

Les Etats où la fabrication des superphosphates est la plus active sont, par ordre d'importance

décroissante, la Caroline du Sud, la Géorgie, le Maryland, la Virginie et le New-Jersey. Les usines généralement placées dans les ports, sont situées de façon à pouvoir recevoir facilement leurs matières premières et envoyer leurs produits manufacturés, soit par mer, soit par voie ferrée. Les Etats consommateurs sont naturellement ceux où l'agriculture est le plus développée, ceux aussi où les moyens de transport sont le plus aisés.

Les principaux fabricants d'engrais chimiques se sont groupés, et il est possible de les considérer dans leur ensemble comme répartis dans les trois catégories suivantes :

1° La *Caroline chemical Co* véritable trust du Sud, dont le siège social est dans l'Etat de Virginie, et qui fabrique environ la moitié de la production totale en superphosphates.

2° Le trust du Nord, *American agricultural Co*, qui en produit un quart, et enfin,

3° Un certain nombre d'usines indépendantes qui sont établies sur toute l'étendue du territoire de l'Union et qui représentent ensemble le dernier quart de la production. Les principales de ces usines sont : *Armour Fertilizer Works* (cinq établissements en divers points) *Thomas and Sons* (Philadelphie), *Miller Fertilizer Co* (Baltimore), *Jarecki Chemical Co* (4 usines dans l'Ohio), *American Fertilizer Co* (Norfolk, Virginie).

Le trust du Nord et le trust du Sud ont été organisés à la suite d'un accord intervenu entre divers fabricants dans le but de diminuer certains de leurs frais généraux ainsi que leurs dépenses d'administration et de transport. Chaque firme et chaque société entrant dans le trust reçoit directement ses ordres de vente du service administratif central qui répartit entre les diverses usines les commandes reçues par lui : cependant, au point de vue notamment de l'administration intérieure, des contrats de salaire, de l'organisation du travail, et, dans certaines limites toutefois, des achats de matières premières, les établissements syndiqués gardent leur pleine autonomie. Il faut croire que les propriétaires des sociétés formant le trust occupent une place importante dans son administration centrale. Ils n'y sont pas les maîtres absolus cependant ; en particulier dans le trust du Sud, il a fallu avoir recours au concours de financiers et de capitalistes qui, en échange de l'appui prêté par eux, ont exigé tout naturellement leur place dans la direction générale des affaires. Quant aux rapports existant entre les deux trusts d'une part et les fabriques indépendantes

de l'autre, ainsi qu'entre ces dernières fabriques elles-mêmes, ils ont longtemps été nuls au point de vue des prix de vente et des achats de matières premières : Une hostilité le plus souvent latente, mais réelle pourtant, les maintenait divisés sur le terrain économique, et la concurrence était, jusqu'à ces dernières années, très vive entre les trusts et les indépendants. Mais comme les engrais chimiques trouvent dans l'agriculture nationale des débouchés importants et capables d'assurer leur écoulement intégral, la concurrence, pour si âpre qu'elle soit, ne peut suffire à provoquer des baisses suffisantes pour que la lutte entre les groupes de producteurs puisse conduire à l'écrasement de l'un d'eux ; d'ailleurs les trusts sont possesseurs des usines de phosphates qu'ils transforment, et il est impossible par conséquent d'opérer un accaparement fructueux de la matière première. Ne pouvant donc pas se combattre utilement, les manufacturiers indépendants et les trusts ont fini par s'entendre, et par créer une organisation générale la *Fertilizer manufacturer association* qui les englobe tous. Son but est d'améliorer et de perfectionner dans tout son ensemble l'industrie des engrais chimiques, d'établir un cours uniforme des superphosphates dans toute l'étendue des Etats de l'union, de lutter contre les réclamations que formulent à l'envi les particuliers au sujet de l'insalubrité des usines, de prendre les mesures nécessaires pour s'opposer aux prétentions des ouvriers, d'obtenir des compagnies de transport par voie ferrée ou maritime les tarifs les meilleurs et les plus grandes commodités possibles ; en un mot de prendre en commun toutes les dispositions d'intérêt général qu'un groupement a plus qualité pour prendre utilement au nom de tous que ne pourraient le faire individuellement des industriels isolés.

Cette association des manufacturiers producteurs d'engrais chimiques, est bien certainement un pas vers la fusion prochaine de toutes les usines en un trust unique : l'industrie américaine, maîtresse incontestée de son marché national, pourra alors jeter à bas prix sur le marché mondial les excédents toujours croissants de sa production ; si la lutte avec les producteurs européens se présente ainsi, et si elle les trouve désunis et hostiles les uns aux autres, elle ne peut manquer d'être triomphante pour le trust yankee. Ce n'est pas le lieu de discuter ici par quels moyens nos compatriotes doivent se préparer à combattre avec des chances de succès. Mais il a paru utile de les avertir du péril qui les

menace, et, en leur montrant quelle est l'organisation de leurs adversaires de demain, de leur conseiller instamment la vigilance et l'action. Il est temps encore pour eux de s'organiser : il sera peut-être bientôt trop tard.

FRANCIS MARRE.

CONGRÈS DE CHIMIE

EXPOSITION UNIVERSELLE DE LIÈGE 1905

(Suite)

Contributions à l'étude des solutions non aqueuses

Par J. TIMMERMANS, étudiant à Bruxelles.

Mes recherches personnelles dans ce domaine comprennent deux travaux distincts : l'étude du poids moléculaire du chlorure ferrique en solution organique ; une revue des propriétés des solutions salines dans les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

A. — Poids moléculaire du chlorure ferrique en solution.

Le FeCl_3 pris à l'état de vapeur a une densité correspondant au poids moléculaire simple à très haute température, mais vers 500° sa grandeur moléculaire est double, correspondant à la formule Fe_2Cl_6 . En solution, au contraire, toutes les recherches ont fourni jusqu'ici pour les FeCl_3 le poids moléculaire simple (1).

J'ai repris la question en étudiant surtout les dissolvants non dissociants, soit à cause de leur complexité (termes élevés des séries homologues, composés aromatiques, etc.), soit à cause de leurs fonction chimique (hydrocarbures, éthers, etc.). Voici mes résultats expérimentaux :

a) Acétone : en solution très diluée, dissociation assez forte qui diminue à concentration croissante ; en solution assez concentrée, réaction avec le dissolvant.

(1) 1894 Müller (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 110, p. 644). Dans alcool et éther.

1895 Lespiau (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 125, p. 1094). Dans éther.

1897 Werner (*Z. f. anorg. Chemie*, 15, p. 4). Dans pyridine.

1899 Kahlenberg (*J. of Physical Chemistry*, 3, p. 42). Dans nitrobenzène.

1901 Oddo (*Atti della Accademia dei Lincei*, 1901, I, p. 452). Dans P Cl_3 .

1902 Walden (*Z. f. physik. Chemie*, 29, p. 375). Dans AsBr_3 .

1903 Beckmann (*Z. f. physik. Chemie*, 46, p. 860). Dans alcool et éther.

b) Benzophénone : poids moléculaire intermédiaire entre valeur simple et double.

c) Acide benzoïque et sulfonal : faible polymérisation.

d) Chloroforme : poids moléculaire simple.

Tous les autres dissolvants examinés (au nombre de plus de cent) ne conduisent pas non plus au poids moléculaire double, pour l'une des raisons suivantes :

a) Le FeCl_3 est insoluble (CCl_4 , CS_2 , N_2O_4) ou trop peu soluble (C^2H^6 , $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$, Cl_2).

b) La solution ne se prête pas aux recherches, soit à cause d'une réaction entre dissolvants et corps dissous ($\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, toluol, nickel-carbonyl), soit à cause des propriétés spécifiques du dissolvant PCl_5 n'existe pas à l'état liquide. Benzoyl-p-xylole a une vitesse de cristallisation trop faible).

c) Les bons dissolvants agissent comme dissociants (alcool, acétone), même si la solution n'est pas conductrice (éther, chloroforme).

CONCLUSION. — Le FeCl_3 partout où il a pu être étudié en solution fournit le poids moléculaire simple.

B. — Solutions salines dans les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés (et leurs homologues inférieurs, les corps et les hydracides halogénés).

Ces solutions sont considérées généralement comme typiquement non ionisées ; j'ai voulu m'assurer si, même par les dissolvants appartenant à ces fonctions chimiques, on ne pourrait en trouver donnant lieu à des anomalies, soit dans les recherches par voie osmotique (cryoscopie et ébullioscopie), soit au point de vue des conductibilités électriques.

I. Recherches osmotiques.

Tous les essais tentés dans cette voie par différents auteurs fournissent comme grandeur moléculaire des poids normaux sans dissociation, ni polymérisation ; telles sont les valeurs trouvées par Raoult, Costa, Oddo, Garelli, Bassano, Beckmann, par les chlorures acides métalloïdiques étudiés en solution dans C^2H^6 , CH_3J^2 , CCl_3H , CCl_4 , $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ et Br_2 , de même pour les quelques solutions de sels métalliques étudiées jusqu'ici (1).

Outre l'essai cité plus haut, ébullioscopie de FeCl_3

(1) Garelli et Bassano (*Gazetta chimica italiana*, 1901, I, 407). J^2Hg dans CH_3J^2 .

Plotnikow (*Journal de la Société Ch. Russe*, 1902, 466). AlBr_3 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.

Beckmann (*Zeitschrift f. physik. Ch.* 46, 860). Al^3Br^6 dans Br_2 .

dans CCl_3H , j'ai examiné les propriétés d'un nouveau dissolvant cryoscopique : l'iode fondu.

Sa constante, calculée d'après la formule de Van't Hoff, vaut 252,1 (point de fusion redéterminé à 113°) ; évaluée dans l'étude des solutions de SnJ_4 dans J_2 , elle vaut 253,5 — j'ai adopté la valeur 252.

Le SnJ_4 et HgJ_2 en solution diluée ont le poids moléculaire normal ; ils sont légèrement polymérisés à plus haute concentration ; le KJ au contraire est nettement polymérisé.

2. Conductivités.

La plupart des solutions de sels dans les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés sont non conductrices ou trop peu pour faire une mesure (Kablukoff, Kahlenberg, Lincoln). Seuls AlCl_3 et AlBr_3 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$, HgCl_2 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ fournissent des conductivités mesurables (4).

D'après mes essais, les solutions de FeCl_3 et HgCl_2 dans le benzol, le toluol, le xylol et l'éthylbenzol sont non conductrices ; mais AlCl_3 dissous dans les mêmes dissolvants donne naissance à des composés d'addition, liquides brun noirâtre, étudiés par Friedel et Crafts, et qui conduisent très bien le courant, bien que la solution qui surnage soit à peu près non conductrice.

Les trois mêmes sels, en solution dans $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$, $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}_2$ et $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}_2$ sont non conducteurs ; dans Cl^3CH_3 , les solutions sont très faiblement conductrices.

Dans Cl^3H^5 et surtout dans ClCH_3 liquéfié, ces trois corps fournissent des solutions relativement bonnes conductrices ; la solution saturée (1,5 0/0 environ) de FeCl_3 dans ClCH_3 a une conductivité moléculaire variant autour de 4×10^{-4} ; de plus, cette dernière solution se laissait aisément électrolyser avec un dépôt arborescent, peu adhérent de Fe à la cathode (2).

Il est curieux de remarquer que HCl , homologue inférieur de CH_3Cl et Br^2 , homologue de Br^2CH_3 , fournissent généralement des solutions non conductrices (3). J'ai observé de même que ClK dans le

chlore liquéfié et JK dans l'iode fondu sont non conducteurs également.

CONCLUSION : A côté des solutions non conductrices et normales au point de vue osmotique, les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés en fournissent d'autres anormales.

a) Les dérivés halogénés, surtout les composés chlorés mono-substitués et de structure simple, tels que ClCH_3 , donnent avec les sels des solutions conductrices, où le corps dissous conserve néanmoins la grandeur moléculaire normale.

b) Les premiers termes de ces séries ont des propriétés aberrantes : HCl fournit des solutions non conductrices, contrairement au ClCH_3 ; dans les corps halogènes, les solutions sont aussi non conductrices, mais la grandeur moléculaire du corps dissous est souvent supérieure à la normale, contrairement à ce qui se passe dans CH_3J_2 par ex.

c) Quand le corps dissous est un composé d'addition complexe, la solution est souvent conductrice, conformément à la théorie de Walker : ex. : AlCl_3 dans xylol ; PBr^5 dans Br^2 , etc.

Recherche de la saccharine dans les denrées alimentaires et particulièrement dans la bière.

Par J. WAUTERS, chimiste-adjoint de la ville de Bruxelles, chimiste agréé du gouvernement

L'emploi de la saccharine dans la fabrication des denrées alimentaires est interdit dans presque tous les pays.

Il est nécessaire que les procédés de recherche de cette substance soient étudiés minutieusement, car trop souvent, dans ces derniers temps, des résultats contradictoires ont été produits devant les tribunaux, tant en Belgique qu'en France.

Pour ma part, j'estime que cette recherche ne présente pas de difficultés et que, si elle est bien conduite, elle doit aboutir à la constatation certaine de la présence ou de l'absence de saccharine.

Le rapport que je me suis chargé de rédiger sur cette question ne peut avoir la prétention ni de faire un historique complet de la question, ni de donner tous les détails des résultats analytiques sur lesquels

Helbig et Faustt (*Atti della Academia dei Lincei*, 1904, p. 30). Cl^3Sn dans HCl .

Walden (*Z. f. an. Ch.*, 1900, 25, p. 210). KBr dans Br^2 . Plotnikow (*Z. f. Phyl. Ch.*, 1904, 50, p. 220). SbBr^3 et PBr^5 dans Br^2 .

(1) 1902, Eversheim (*Annales de Drude*, 8, 550). HgCl_2 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$.

1902, Plotnikow (*Journal de la Soc. Ch. Russe*, 1902, 466). AlBr_3 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.

1904, Walker (*J. Ch. Soc. of London*, 1904, 1087). AlCl_3 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$.

(2) 1904, Patten (*Z. of Physical Ch.*, 1904, 548). Electrolyse de AlBr_3 dans $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.

(3) Walker (*J. of Ch. Soc. of London*, 1904, p. 1087). Mac-Intosh et Steele (*Proceedings of the Royal Society*, 1904, 73, 453). Tous les sels étudiés insolubles dans HCl .

je me base pour préconiser une méthode générale de recherche.

Je me contenterai donc de soumettre cette méthode aux membres du congrès en faisant suivre chaque paragraphe des considérations et d'un résumé des constatations qui m'ont conduit à la préconiser.

La méthode que je vais décrire se rapporte spécialement à la recherche de la saccharine dans la bière; elle pourra nécessairement être appliquée aux autres boissons et denrées alimentaires, moyennant quelques modifications aisément réalisables.

J'examinerai successivement les trois phases de cette recherche: l'extraction de la saccharine, l'épuration de l'extrait obtenu et l'identification de la saccharine.

1° EXTRACTION.

250 centimètres cubes de bière ou plus, suivant les circonstances, fortement acidulés par un acide minéral: phosphorique, sulfurique ou chlorhydrique, sont agités avec un égal volume d'éther sulfurique. Après séparation, l'éther est décanté, filtré et abandonné à l'évaporation spontanée.

J'ai rejeté comme inutile toute concentration préalable de la bière à examiner; j'estime que l'extraction se fait plus facilement et plus sûrement sur la bière telle quelle; le contact du dissolvant avec le liquide à extraire est plus intime lorsque celui-ci est dilué que lorsqu'il est sipureux.

Le traitement tel qu'il a été proposé par Bruylants (1): évaporation à consistance sirupeuse de la bière à analyser et préalablement alcalinisée, épuisement par l'alcool, évaporation de ce dissolvant, dissolution dans l'eau du produit obtenu, acidification du liquide aqueux et extraction par l'éther, est également à rejeter. J'ai constaté à diverses reprises que des bières dans lesquelles j'avais introduit une petite quantité de saccharine ne me donnaient pas de réactions dans la suite des opérations. M. Bruylants a lui-même abandonné cette méthode pour la même raison.

L'épuration préalable de la bière par diverses substances: sulfate de cuivre, sulfate de fer et carbonate de chaux ou de magnésie, permanganate de potassium, acétate de plomb, etc., est également à rejeter comme inutile ou même nuisible, car elle peut retenir dans les précipités une partie de la

saccharine; il est plus facile d'épurer l'extrait éthéré.

La quantité de bière à traiter indiquée plus haut est largement suffisante dans la plupart des cas; la méthode d'extraction que je préconise, m'a permis de retrouver la saccharine dans une bière qui en contenait seulement un centigramme par litre, en agitant directement avec de l'éther, dans une éprouvette, 50 c. c. de cette bière acidulée par de l'acide phosphorique (1).

Or un centigramme de saccharine en dissolution dans un litre d'eau donne un liquide n'ayant qu'un goût sucré imperceptible; c'est donc la quantité minimum que l'on peut utilement employer.

Le liquide doit être *fortement* acidulé par un acide minéral; si le liquide n'est pas fortement acidulé la saccharine ne passe pas ou ne passe que partiellement dans l'éther; des expériences effectuées par moi me permettent d'affirmer ce fait.

Je donne la préférence à l'acide phosphorique et à l'acide sulfurique, car ceux-ci passent moins facilement dans l'éther que l'acide chlorhydrique.

L'emploi d'un mélange d'éther sulfurique et d'éther de pétrole n'est pas à recommander, car la saccharine n'est pas aussi soluble dans ce mélange que dans l'éther sulfurique pur. L'emploi de l'éther de pétrole recommandé pour éviter la dissolution de diverses impuretés de la bière est inutile si l'on épure convenablement l'extrait éthéré comme il est dit plus loin.

J'estime qu'il est inutile et même dangereux de laver l'éther à l'eau pour éliminer les traces d'acide entraînées par le dissolvant. Ce lavage peut, en effet, enlever à l'éther une partie de la saccharine qu'il contient; il est inutile puisque l'acide ne nuit pas dans la suite des opérations.

L'évaporation spontanée de la solution éthérée qui se fait très aisément dans un courant d'air est préférable, d'après moi, à l'évaporation au bain-marie, afin d'éviter tout entraînement de saccharine par les vapeurs du dissolvant. Dans tous les cas l'évaporation devra se faire à très basse température.

Epuration de l'extrait éthéré.

L'extrait éthéré ainsi obtenu est dissous dans quelques centimètres cubes d'eau, acidifié par un peu d'acide sulfurique, chauffé vers 50° et additionné d'une solution de permanganate de potassium jusqu'à coloration rouge

(1) Journal de pharmacologie publié par la société royale des sciences médicales et naturelles de Bruxelles, t. XCI, 1890, p. 385.

(1) Recueil des conférences sur les denrées alimentaires données au grand concours de Bruxelles, p. 36.

persistante pendant une demi-heure; la solution est ensuite décolorée par une solution très diluée d'acide oxalique ajoutée goutte à goutte; le liquide est agité avec de l'éther; celui-ci est décanté, filtré et évaporé spontanément. On obtient ainsi un extrait éthéré débarrassé de toutes les impuretés et sur lequel on peut faire toutes les réactions décrites plus loin.

L'épuration par le permanganate de potassium a été proposée par MM. de Bougnes et Boucher, mais ils opéraient sur la bière elle-même. Ainsi pratiqué ce procédé était inutilisable, car il exigeait des quantités de permanganate de potassium considérables et ne semblait jamais avoir de fin.

Appliqué au résidu éthéré il répond à tous les desiderata; il est de beaucoup préférable à l'épuration par le perchlorure de fer. J'ai fait à ce sujet de nombreux essais sur des solutions d'extrait de houblon, de cassia, de gentiane, d'aloès de malt torréfié (maltol) de glycyrrhizine, de bois de réglisse, etc., et de bières additionnées de ces substances et jamais je n'ai obtenu d'extrait sucré ni donnant de l'acide salicylique par fusion avec un alcali.

Le permanganate de potassium détruit aussi complètement l'acide salicylique qui pourrait exister dans la bière.

Il est nécessaire de détruire le permanganate de potassium en excès, car l'acide permanganique passe dans l'éther et viendrait souiller l'extrait éthéré.

Le permanganate de potassium employé dans les conditions indiquées n'a aucune action sur la saccharine. J'ai fait des expériences confirmatives sur des bières renfermant 0 gr. 002 de saccharine par litre.

IDENTIFICATION DE LA SACCHARINE

L'extrait éthéré épuré, dissous dans un peu d'eau est goûté; une saveur sucrée indique la présence de saccharine.

La saveur sucrée est évidemment la réaction la plus probante. aucun autre produit sucré ne peut se trouver dans l'extrait épuré; à mon avis j'estime même que cette saveur sucrée est déjà caractéristique sur l'extrait éthéré avant épuration.

L'extrait épuré dissous dans un peu d'eau est additionné de potasse ou de soude caustique; le tout est évaporé et fondu ensuite à une température de 270° environ pendant 3 à 4 minutes au plus; le produit de cette opération est dissous dans l'eau, acidifié par l'acide sulfurique, puis agité avec du chloroforme ou de la benzine

dans une boule à décanter. Le dissolvant est séparé, filtré, et, sans lavage préalable, agité avec de l'eau contenant un peu de persel de fer. Si l'eau se colore en violet cela indique la présence de saccharine.

La réaction de Schmidt est toujours celle qui est, avec raison, employée pour caractériser la saccharine: elle donne des résultats décisifs.

J'opère toujours la fusion avec l'alcali caustique dans une capsule en argent; en chauffant directement à 4 ou 5 centimètres d'une petite flamme de bec Bunsen, il est très facile de suivre d'abord l'évaporation de l'eau, puis la fusion de la masse et de maintenir celle-ci pendant le temps nécessaire à la réaction. Tous ceux qui ont pratiqué cette opération la font couramment et sûrement.

On peut naturellement employer un bain quelconque chauffé à la température nécessaire.

Le temps de chauffe ne doit pas dépasser cinq minutes, sinon il peut y avoir destruction de l'acide salicylique formé.

MM. Villiers, Magnier de la Source, Rocques et Fayolle (1) ont fait, dans un travail qui concorde en beaucoup de points avec mes observations personnelles, des expériences fort intéressantes sur divers faits relatifs à la transformation qui nous occupe.

Pour ma part, j'emploie indifféremment la potasse ou la soude caustique, elles me donnent les mêmes résultats.

J'ai proposé, il y a longtemps déjà (2), la modification qui consiste à ne pas évaporer le dissolvant de l'acide salicylique pour faire l'essai au persel de fer, mais à faire directement la réaction comme il est dit ci-dessus. En opérant ainsi la réaction est toujours nettement violette même lorsque l'on agit sur l'extrait non épuré; il n'en est pas de même lorsqu'on opère sur le résidu de l'évaporation.

En opérant de la manière indiquée, je n'ai jamais obtenu de coloration quelconque, violette ou autre, en opérant sur de nombreux extraits de bière non épurée et n'ayant pas de saveur sucrée, sur les produits que j'ai déjà indiqués plus haut, sur l'acide benzoïque, sur des tanins, etc. Seule la glycyrrhizine communique à l'eau contenant un persel de fer une coloration violacée qui n'est cependant pas celle de l'acide salicylique; cette coloration ne se produit plus avec l'extrait épuré par le permanganate de potassium.

(1) *Revue générale de chimie pure et appliquée*, t. VII, 1904, p. 144.

(2) *Loc. cit.* Voir aussi *Bulletin de l'Association belge des Chimistes*, t. VIII, 1894, p. 54.

Le dissolvant : chloroforme ou benzine ne doit pas être lavé ; ces liquides enlèvent l'acide salicylique à des liqueurs aqueuses acides, mais le cèdent à de l'eau non acide.

J'emploie de préférence comme persel de fer, l'alun de fer dont la solution est neutre et se conserve mieux que le perchlorure de fer.

Le procédé tel que je viens de le décrire est d'une extrême sensibilité ; c'est ainsi qu'en traitant, comme il est dit, 500 c. c. de bière renfermant 1 milligr. de saccharine par litre on obtient encore un résidu épuré sucré et une coloration violette nette.

Lorsqu'on obtient un extrait sucré et la réaction violette, on peut affirmer sans hésitation la présence de saccharine. On ne saurait donc déclarer une bière saccharinée lorsqu'elle ne l'est pas.

L'extrait épuré par le permanganate de potassium permet encore d'opérer d'autres réactions de la saccharine ; c'est ainsi que la réaction de Börstein : obtention d'un liquide à fluorescence verte prononcée par l'action de l'acide sulfurique et de la résorcine, puis addition d'alcali caustique dilué, inapplicable sur des résidus non épurés, donne de très bons résultats avec des extraits épurés par le permanganate de potassium.

Je ne puis recommander la réaction de Herzfeld qui consiste à transformer le soufre de la saccharine en acide sulfurique par fusion avec un mélange de carbonate et d'azotate de potassium, cette réaction n'est pas assez sensible.

J'ai proposé il y a quelques temps une nouvelle réaction de la saccharine ; elle consiste à chauffer dans un tube à essai avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et un peu de dirésorcine le résidu étheré épuré ; lorsque le mélange a pris une coloration violette, on étend d'eau et on filtre ; le liquide aqueux présente, s'il y a de la saccharine, une coloration violette intense ; si l'extrait ne contient pas de saccharine, le produit du chauffage du mélange est rouge brun et le liquide aqueux est légèrement brunâtre.

L'extrait doit être tout à fait épuré sinon la réaction ne se fait pas ; celui qui est obtenu au moyen du traitement par le permanganate de potassium présente cette condition ; la réaction est très sensible, 1 dixième de milligramme de saccharine donne encore un liquide violet intense.

Je prie mes confrères d'expérimenter cette réaction ; je pense qu'elle est appelée à rendre des services dans cette recherche. Il faut naturellement pour la produire convenablement et sûrement

l'essayer plusieurs fois sur des traces de saccharine pure.

Je termine ce rapport en faisant observer que la saccharine ne paraît pas être détruite dans la bière par les altérations diverses de ce liquide. Des échantillons conservés par moi depuis 1888 ferment toujours de la saccharine.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

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 additionnés 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 ferriocyanure 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 ferriocyanure de potassium et complétées 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 (mélange par moitié d'une solution d'iodure de potassium à 50 0/0 et d'une solution de 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).

Modification de la réaction de Halphen pour la recherche de l'huile de coton, par D.-A. STEINMANN (*Journ. suisse de ch. et pharm.*, d'après *O. P. a. D. R.*, 1903, 17, 38).

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

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

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

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

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

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

L'auteur prend un tube de 10 à 12 mm. de diamètre extérieur et de 1 mm. d'épaisseur des parois et en prépare des petits tubes de 8 à 12 cm. de longueur, fermés à un bout et effilés à l'autre. Ensuite on prépare un mélange d'huile à essayer, d'alcool amylique et de la solution de soufre dans le sulfure de carbone et on introduit dans un des tubes préparés en les chauffant légèrement et immergeant la pointe dans le liquide. Par refroidissement, le tube se remplit et lorsque le liquide aspiré occupe le quart de la capacité du tube, on le scelle à la lampe et place au

bain-marie. Les dangers d'éclatements des tubes sont minimes, si on se sert des dimensions ci-dessus et les immerge dans le bain-marie froid, qu'on chauffe lentement. La réaction est observée comme d'habitude et est aussi rapide et sensible.

Détermination du point de congélation des lubrifiants, par R. HACKEL (*Mitt. Techn. Gew. Mus.*, 1903, 38).

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

Méthode simple pour dosage de l'acide borique, par Dr O. v. SPINDLER (*Chem. Zeit.*, 1903, 43, 582).

Ayant à doser l'acide borique dans des substances organiques, l'auteur préconise la méthode suivante : La substance est additionnée d'un excès d'eau de chaux, exposée à sec et incinérée complètement, de manière à ce qu'il ne reste pas de trace de carbone, sans quoi ce dernier retiendrait du borate qui échapperait à l'analyse. La cendre est traitée par un léger excès d'acide chlorhydrique et la solution transvasée dans un ballon à fond rond où on la rend nettement alcaline au moyen d'une lessive de soude. On ajoute alors un peu d'hélianthine et de l'acide phosphorique goutte à goutte, jusqu'à virage de l'indicateur. Le ballon est pourvu d'un bouchon à deux trous, dont l'un est muni d'un petit entonnoir à robinet et l'autre raccordé à un réfrigérant. On distille alors la solution aqueuse autant que possible, à sec même, puis ajoute par l'entonnoir de l'alcool méthylique, par fractions de 10 cc., en n'introduisant une nouvelle fraction, qu'après distillation complète de la précédente, en continuant ainsi, jusqu'à ce qu'une goutte de distillat, enflammée au bout de l'agitateur, ne colore plus la flamme en vert. A ce moment on distille encore une à deux fois de nouvelles fractions d'alcool méthylique, additionne le distillat total recueilli avec de la solution décimale de soude en excès, distille l'alcool méthylique recueilli en réduisant le distillat à 20 à 30 0/0. Après refroidissement, on ajoute un volume égal de glycérine neutre et titre avec de l'acide sulfurique décimormal, la soude en excès, en notant que 1 cc. soude décimale correspond à 0 gr. 0062 d'acide borique.

L'auteur pense que ce procédé, avec les modifications nécessaires, conviendrait également à l'analyse des substances minérales, pour y doser l'acide borique. Les résultats obtenus par cette méthode, fondée sur l'entraînement de l'acide borique par les vapeurs d'alcool méthylique, ont été trouvés satisfaisants.

Teneur en soufre des benzols purs. par C. SCHWALBE
(*Ztrich. Farb. u. Text. Ind.*, 1905, 113).

L'auteur a examiné divers benzols du commerce vendus comme purs et destinés à la fabrication de l'aniline. Il a constaté qu'ils contenaient de 0,021 à 0,06 0/0 de soufre.

Il étudie ensuite les diverses méthodes de dosage du soufre à l'état de thiophène, employées dans les usines pour la réception des benzols.

Fabrication de l'alcool de poires, par WINDISH
(*Ztschr. f. Spr., Ind.*, 1905, 87).

Cette fabrication utilise en général les poires non mûres ou abimées, qui ne peuvent être vendues comme fruits; en se servant de fruits en pleine maturité on augmenterait sensiblement le rendement en alcool. La poire est réduite par broyage, sous forme de pulpe épaisse, qu'on délaie ensuite avec de l'eau. Cette dernière doit être préalablement chauffée à 40 à 50° et le moût maintenu dans une pièce où la température doit être de 30°. Afin d'éviter la formation de l'*apiculatus*, levure nuisible, engendrant de l'acide acétique au lieu d'alcool, on amorce la fermentation au moyen d'une levure préparée à la température de 15 à 20°. Certains fabricants se servent de levure de brasserie, mais cette dernière engendre un mauvais goût et on préfère la levure de vin, qui peut être obtenue à l'état de dureté. Un procédé d'amorçage recommandé, consiste dans l'addition de 2 à 3 0/0 de moût de raisin en pleine fermentation, à la pulpe de poire diluée, de suite après le broyage.

Les moûts de poires ont une tendance particulière à l'acétification, par suite de la propriété des marcs de surnage en formant une croûte superficielle, particulièrement favorable au développement des bactéries aérobies; cet inconvénient est combattu en maintenant les marcs submergés au-dessous du niveau du liquide, au moyen de plaques perforées. La fermentation s'achève normalement au bout de 2 à 4 semaines et on constate ce terme par la teneur en sucre qui n'excède pas 0,2 à 0,25 0/0. La distillation doit être effectuée sans retard, car on ne peut sans cela éviter l'acétification.

Les appareils à feu nu ne sont pas recommandés, à cause de la tendance des marcs d'adhérer au fond.

Au point de vue du rendement, les petites poires, pauvres en sucre, fournissent de 1 à 2 litres d'alcool absolu par 100 kil. de poires; à maturité, ces fruits en rendent de 3 à 3,5 litres. En se plaçant dans les meilleures conditions, 100 litres de pulpe de poires donnant à la distillation 6 litres d'alcool à 45 à 50 0/0.

Blanchiment du coton en fils, par HARTER
(*Faerb. Zeit.* 1905, 49).

Le coton debouilli convenablement est introduit dans le bain de blanchiment, constitué par une solution de 5 à 6 0/0 de chlorure décolorants et portée à une température de 35 à 40°. Après une heure de trempe et quelques agitations de la fibre, on la passe au bain acide, contenant de 2,5 à 3 litres d'acide sulfurique pour 1.000 litres d'eau, puis rince à l'eau et passe au bain de savon bouillant,

lave à l'eau et recommence le cycle ci-dessus, mais en utilisant des bains de colorant, acide et savonneux déjà usagés. Après ce second cycle et lavage final, le coton est prêt pour la teinture.

Teinture des cuirs au chrome, par Ch. LAMB (*Journ. of the Soc. of Dyers and Col.* 1904, 268).

Le cuir au sortir du tannage au chrome, renferme une certaine quantité d'acide libre et de sels solubles, le premier doit être neutralisé, les seconds éliminés. Pour cela on passe au bain de borax à raison de 2,5 0/0 de borax pour 100 kil. de cuir ou mieux, parce que moins cher, au bicarbonate de soude à raison de 0,75 0/0. On lave à fond et mordance au moyen d'une solution tannante ou d'une décoction de bois de teinture, comme de l'extrait de campêche en solution étendue (nuance pourpre violet), de l'extrait de fustet (jaune), de l'extrait de hemlock (gris rougeâtre), de l'extrait de sumac, de l'extrait de pêcher, etc., sans excéder comme poids, 2 kil. d'extrait par 100 kil. de cuir.

Le tannin est ensuite fixé au moyen d'émétique pour les nuances claires ou bien d'un sel de titane qui donne un jaune très solide à la lumière.

On procède à l'évaporation de la teinture dans un tambour, en opérant à 60° pendant 3/4 d'heure, le colorant en solution étant introduit petit à petit dans l'axe creux du tambour.

La teinture achevée, on passe au bain gras, opération délicate, par suite de formation de savon de chrome ce qui détermine l'altération des nuances et il est d'autre part difficile d'obtenir une émulsion sans employer du savon ou de l'alcali. On a essayé d'appliquer la vaseline, mais le cuir devenait par dessiccation dur et cassant; le jaune d'œuf le rend trop mou et est trop coûteux. On accorde la préférence à un corps mucilagineux, retirés des algues marines: l'alginate de soude.

La teinture en noir des cuirs au chrome, s'obtient en teignant d'abord le côté chair en bleu ou violet (violet méthyle ou violet méthylène), puis le côté grain en noir par passage successif à l'extrait de campêche et au sel de fer.

Pour les cuirs supérieurs, le noir est rendu plus solide par passage au sel de titane.

Modification du réactif de Frémy, par J. BOUGAULT
(*Journ. ph. Ch.*, 1905, 437).

L'auteur pense que les résultats souvent négatifs, obtenus avec le réactif de Frémy, sont dus aux impuretés du réactif du commerce. Il propose de le préparer avec 1 gr. de chlorure d'antimoine, 10 cc. de lessive de potasse à 33 0/0 et 45 cc. d'eau oxygénée au 1/10 et il prétend qu'en suivant ses prescriptions, les résultats sont toujours satisfaisants.

L'auteur examine ensuite l'influence de sels de potasse et de lithium contenus au point de vue de la précipitation des sels sodiques.

N. CH.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾351.530. — **Perfectionnements aux appareils de rectification, d'épuration, de distillation et de concentration.**

PAR M. HENRI-ADOLPHE DEROY FILS AÎNÉ.

Les rétrogradations chargeant les plateaux de rectification des colonnes à distiller ou à rectifier et dans lesquelles viennent barboter les vapeurs alcooliques sont une source d'infection influant sur la quantité de l'alcool et sur le rendement en produits bon goût. En outre, la multiplicité de ces plateaux augmente considérablement la hauteur des colonnes qui, pour cette même raison ne pouvant être installées dans des locaux existants, exigent souvent l'édification de constructions spéciales. Le même motif oblige à limiter l'importance des appareils destinés à être montés sur chariot.

La description qui suit et les dessins qui l'accompagnent mentionnent les résultats de l'utilisation de chaînes ou de chaînettes pour rectifier, distiller, épurer ou concentrer, et indiquent comment on les emploie.

Ces chaînes dont les mailles dirigent, conduisent les condensations, les rétrogradations ou les liquides à rectifier, à épurer, à distiller, et entre lesquelles évoluent les vapeurs et liquides, sont de puissants agents de rectification et d'épuisement. Les vapeurs en lèchant la surface humidifiée des mailles s'épurent et s'enrichissent plus rapidement et dans de bien meilleures conditions que lorsqu'elles barbotent dans le liquide.

Les chaînes *a*, comme le montrent les dessins, peuvent être utilisées dans des récipients quelconques et être disposées de différentes manières. Si, autour des chaînes, par une circulation d'eau, de jus fermenté, d'air ou autrement, l'on maintient une température appropriée au résultat que l'on désire obtenir,

cette température se communique d'une manière uniforme dans la masse par le contact des chaînes avec les parois subissant l'action de la circulation et par le contact des mailles entre elles.

Dans ce milieu favorable, les vapeurs circulent entre les mailles imprégnées du liquide qui les humecte. Elles s'enrichissent et s'épurent aux dépens du liquide qui s'épuise de ses parties les plus volatiles et qui s'écoule entraînant avec lui les impuretés.

La rectification ou la distillation s'opère dans de si bonnes conditions physiques et mécaniques qu'avec une hauteur relativement faible de léchage et de frottement, on obtient les degrés les plus élevés et l'épuration la plus complète, se maintenant jusqu'à la fin de l'opération en raison que la quantité de liquide imprégnant les chaînes ne représente qu'un volume insignifiant. Les mêmes résultats sont obtenus avec les plus gros appareils comme avec les plus petits.

La figure 1 montre les chaînes *a* garnissant un tube, lequel est inséré dans un contre-tube où la circulation d'eau est établie pour maintenir la température voulue comme il a été dit. Ce dispositif est installé sur une simple chaudière d'alambic dont la lentille est utilisée comme condenseur nourrissant la garniture de chaînes.

La figure 2 montre deux faisceaux tubulaires garnis de chaînes *a*, celui du bas rectifiant les condensations provenant de celui placé au-dessus ; un troisième faisceau tubulaire également garni de chaînes est utilisé pour la réfrigération. Cette figure a pour objet de montrer que les garnitures de chaînes peuvent être aussi bien employées à la rectification qu'à la condensation et à la réfrigération.

La figure 3 montre une superposition de tronçons où les chaînes *a* sont disposées en couronne entre deux parties subissant l'action de la circulation qui règle la température voulue. On peut, sur chaque tronçon, opérer le fractionnement des vapeurs. Ce dispositif permet d'effectuer, en continuité, la recti-

(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.

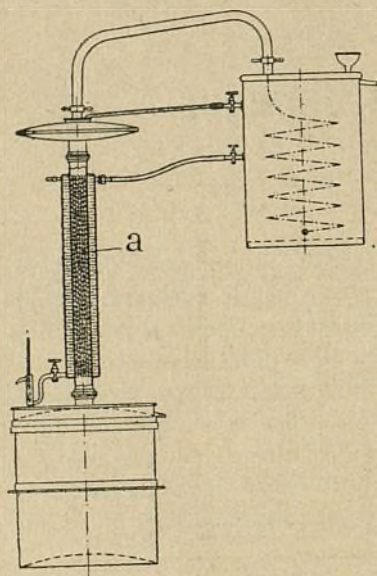


FIG. 1.

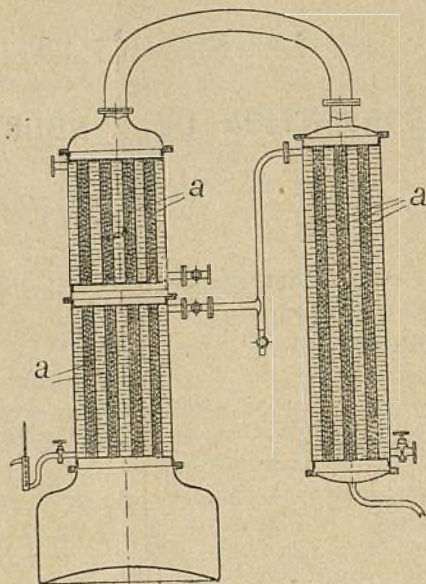


FIG. 2.

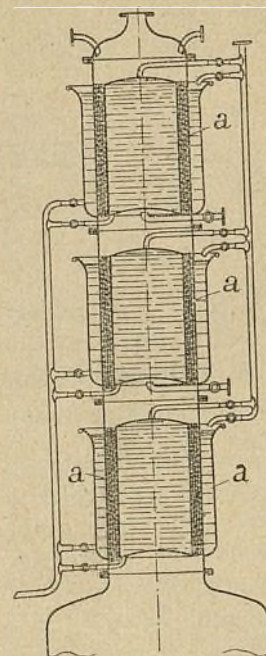


FIG. 3.

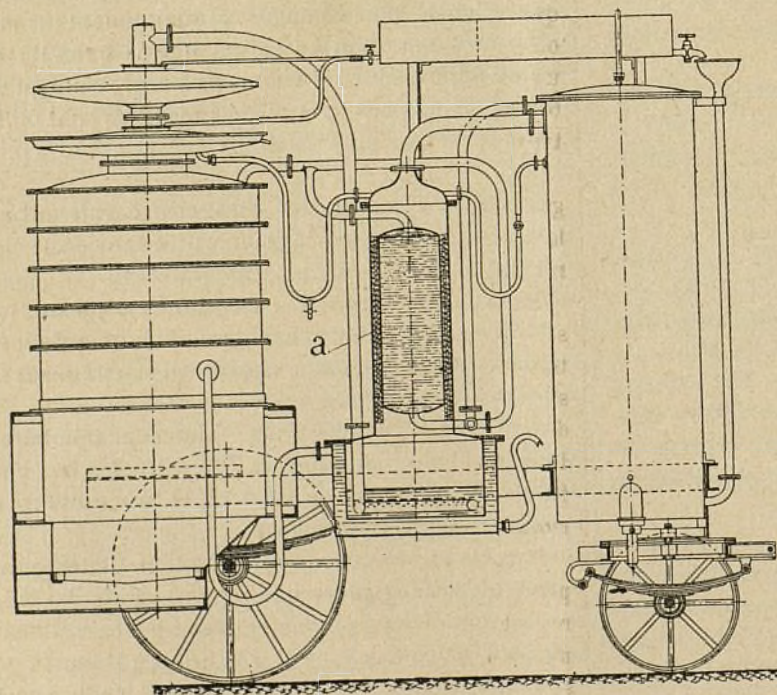


FIG. 4.

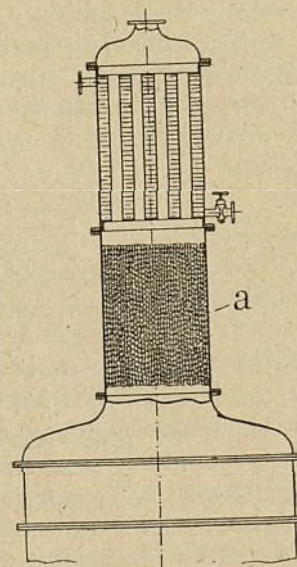


FIG. 5.

fractionnée des flegmes ou la distillation continue et fractionnée de jus fermenté.

La figure 4 représente un appareil mobile à distillation continue avec les chaînes *a* disposées en

couronne dans le rectificateur placé entre la colonne de distillation et le réfrigérant.

Les condensations nourrissant les chaînons proviennent d'un côté des condenseurs de la colonne à

distiller et du condenseur du réfrigérant de l'autre. Les vapeurs alcooliques à rectifier arrivent à la base du faisceau dans un récipient chauffé au bain-marie par les vinasses épuisées évacuées de la chaudière.

La température voulue est établie à l'aide du liquide à distiller alimentant la colonne et qui récupère ainsi la chaleur abandonnée par les vapeurs se rectifiant.

La figure 5 représente l'élément de rectification placé sur le dôme d'une colonne de distillation à plateaux. Il se compose d'un cylindre rempli de chaînes *a* recevant les condensations d'un tambour à tubes placé au-dessus. Les vapeurs ascendantes reprennent les parties les plus volatiles et les rectifient par léchage et frottement, les parties non volatilisées et les impuretés rétrogradent à la colonne.

La forme ou la dimension des chaînes peuvent varier ainsi que les formes et dimensions des récipients destinés à les contenir en utilisant pour leur construction tous métaux ou matériaux appropriés.

352.337. — Procédé d'extraction de l'oléine et de la stéarine des acides gras.

PAR M. FRATELLI LANZA.

Jusqu'à présent pour extraire l'oléine et la stéarine des acides gras, le procédé courant a consisté essentiellement à comprimer la masse dans un pressoir.

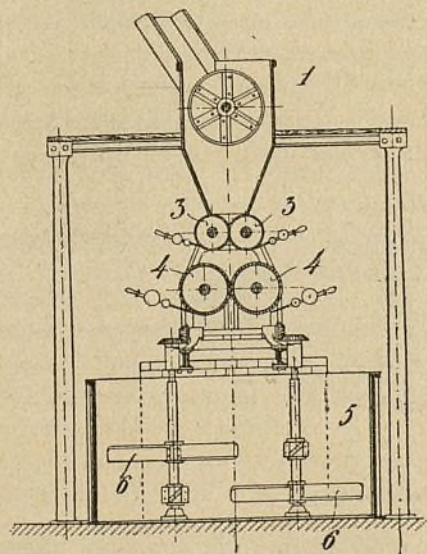


FIG. 1.

La présente invention a pour objet un procédé permettant d'éviter l'opération de la compression,

d'où il résulte l'avantage appréciable d'une économie de main-d'œuvre et de matière. Ce procédé est basé sur la propriété de l'acide sulfooléique de séparer l'acide oléique des autres acides gras.

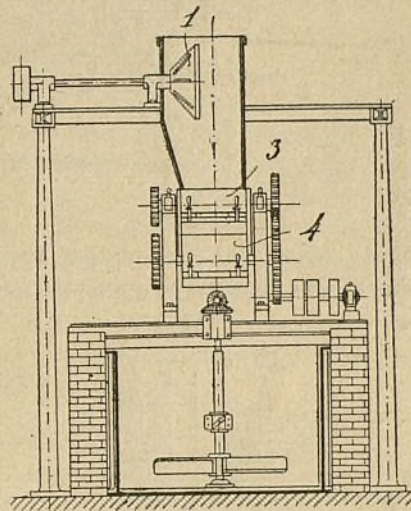


FIG. 2.

On prépare l'acide sulfooléique en versant dans un réservoir cylindrique, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, 100 kilogrammes d'acide oléique bien filtré et en y ajoutant lentement suivant un mince filet 50 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°Bé, en ayant soin que la température reste constante.

Le liquide ainsi produit est étendu avec 4.000 kilogrammes d'eau pure et l'on obtient de cette manière la solution d'acide sulfooléique nécessaire aux opérations suivantes :

La masse des acides gras contenant l'oléine et la stéarine est d'abord réduite en petits morceaux ou tranches qu'on aplatit, en outre, pour augmenter la surface, puis on l'introduit dans un bain d'eau acidulée à 1°Bé, à laquelle on a ajouté préalablement 10 p. 100 de la solution d'acide sulfooléique. Pour 1.000 kilogrammes d'acide gras, le bain doit être au moins de 1.000 kilogrammes.

Lorsque le mélange est effectué, on agite le bain pendant une demi-heure environ et on le laisse reposer pendant une autre demi-heure ; l'oléine monte à la surface du bain sous forme d'un magma stratifié limpide, recouvert d'écume, tandis que les acides solides constituant la stéarine donnent lieu à un magma stratifié moyen, sous forme de très petits cristaux, au-dessous desquels il reste de l'eau qui contient encore de l'acide sulfooléique en solution et quelque peu de stéarine en suspension.

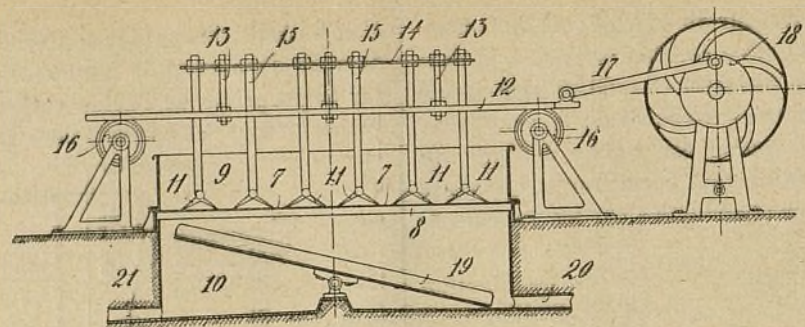


FIG. 3.

On décante l'oléine qui surnage, par exemple au moyen d'un siphon, et alors il n'y a plus qu'à puri-

Il est évident que le procédé ci-dessus décrit, qui consiste principalement à traiter les acides gras par l'acide sulfooléique, peut être réalisé dans la pratique avec tous appareils de construction convenable.

A titre d'exemple, les dessins ci-annexés représentent un système d'appareils qui donne de bons résultats.

Les figures 1 et 2 sont deux coupes verticales orthogonales de l'appareil employé pour le traitement par l'acide sulfooléique.

Les figures 3, 4, 5 sont des vues du filtre pour le lavage de la stéarine.

4 désigne un couteau rotatif sur lequel sont déchargés les acides gras au moyen d'une trémie 2 ; ces acides sont ainsi réduits en petites tranches, amenées entre les paires de cylindres 3-3, 4-4, qui les compriment et les aplatissent et les font tomber dans le réservoir 5 placé en dessous. Ce réservoir contient la solution d'acide sulfooléique, maintenue en mouvement à l'aide des agitateurs 6.

Après avoir séparé et décanté l'oléine du bain contenu dans le réservoir 5, comme il a été précédem-

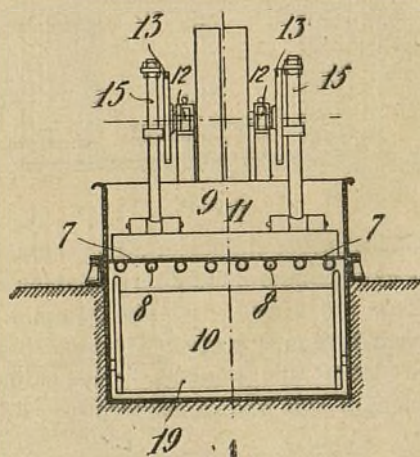


FIG. 4.

fier la stéarine contenue dans le bain ; dans ce but, il suffit de filtrer le bain et de laver à l'eau le magma solide resté sur le filtre et constituant la stéarine.

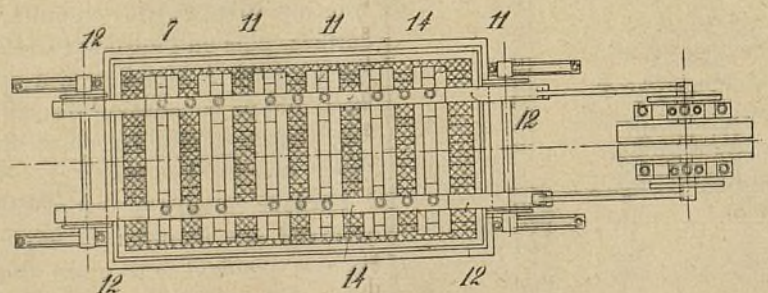


FIG. 5.

ment décrit, la masse restante est transportée sur le filtre 7 (fig. 3, 4, 5) constitué par un réseau serré de cuivre ou laiton, appuyé sur une série de tubes de cuivre 8, qui constitue un plan de séparation entre les réservoirs supérieur 9 et inférieur 10.

Sur le filtre se trouvent des aubes libres 11 qui l'effluent et qui reçoivent un mouvement alternatif par un cadre 12 auquel elles sont attachées par les bras 15, les traverses 14 et les montants 13. Le cadre 12 est supporté par les poulies 16 et actionné

par la roue motrice 18 par l'intermédiaire de la bielle 17.

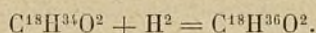
On commence le lavage de la stéarine sur le filtre avec les eaux acides des opérations précédentes qu'il suffit de verser sur le filtre après les avoir éclaircies à une température de 40° centigrades environ au moyen d'un tube percé de trous en forme d'arrosoir. Ces eaux tombent sur le plan à bascule 19, placé au-dessous du filtre, qui les renvoie aux réservoirs de dépôt par le canal 20. Lorsque la stéarine est purifiée et blanche, on termine par un lavage à l'eau propre, qu'on dirige en pluie et toujours dans la même direction sur la masse à laver ; cette eau, qui n'a aucune valeur, est ensuite dirigée vers l'égouttoir 21, en faisant basculer le plan 19.

350.955. — Procédé de transformation de l'acide oléique (oléine commerciale) en acide stéarique et autres composés similaires.

PAR M. ALEXANDRE DE HEMPTINNE.

L'invention a pour objet un procédé de transformation de l'acide oléique (oléine commerciale) en acide stéarique et autres composés similaires dont le point de fusion est plus élevé que celui de l'oléine.

Le procédé est basé sur la possibilité de fixer l'hydrogène sur l'oléine et les composés similaires au moyen de l'action des effluves et des décharges électriques : il se forme de cette façon une quantité notable d'acide stéarique ; la réaction est représentée par la formule chimique :



En opérant de la sorte, il se forme également des polymères de l'acide stéarique et des composés analogues dont le point de fusion est plus ou moins voisin de 69°, alors que l'oléine est liquide à la température ordinaire.

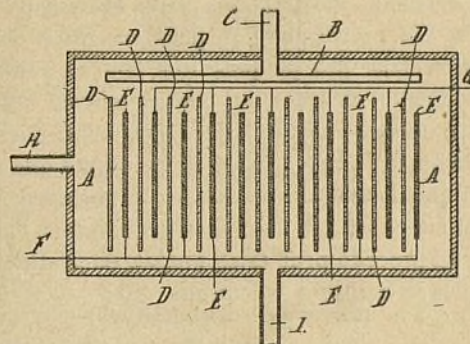
La transformation s'effectue dans des appareils hermétiquement fermés et contenant de l'hydrogène, maintenu à une pression constante au moyen d'un dispositif approprié.

L'expérience a prouvé qu'il est préférable d'opérer à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Les effluves et les décharges sont obtenus entre une série de plaques en métal disposées parallèlement les unes aux autres et assez rapprochées. Une plaque en verre ou autre substance isolante doit tou-

jours séparer deux plaques métalliques consécutives, afin d'éviter les courts circuits et d'obtenir un effluve régulier. Les plaques en métal de numéros d'ordre impairs sont reliées entre elles et à l'un des pôles de la source d'énergie électrique ; de même, les plaques de numéros d'ordre pairs sont reliées entre elles et à l'autre pôle.

Grâce à un système d'arrosage des plaques ou par tout autre moyen approprié, on réalise sur la surface des plaques une couche mince et mobile d'oléine ; celle-ci subit donc, en présence de l'hydrogène, l'action des effluves et des décharges électriques qui passent entre les plaques, et dans ces conditions, le gaz se fixe sur l'oléine, pour former de la stéarine en quantité notable, et d'autres substances analogues dont le point de fusion est plus élevé que celui de l'oléine.



Le dessin schématique ci-joint permet de mieux se rendre compte du mode de réalisation du procédé. A est l'appareil à l'intérieur duquel s'effectuent les transformations ; il est relié par le tube H à une source d'hydrogène à pression constante. L'acide oléique arrive par un tube C, dans un dispositif d'arrosage B, au moyen duquel il est déversé sur un système de plaques parallèles D, E, D, E, ... alternativement en verre et en métal ; les plaques métalliques de numéros d'ordre impairs sont reliées entre elles et à l'un des pôles de la source d'énergie électrique par un fil F ; celles de numéros d'ordre pairs sont reliées entre elles et à l'autre pôle par le fil G.

Le liquide qui découle en couche mince sur la surface des plaques est de la sorte soumis à l'action des effluves électriques et vient s'accumuler au fond du bac. Il peut être recueilli par le tube I et réintroduit dans l'appareil pour subir une nouvelle action des effluves.

On répète cette opération jusqu'à transformation de 20 ou 30 p. 100 environ de l'acide oléique en acide stéarique.

Par suite de l'élévation de température due au passage des effluves, les produits solides formés restent dissous dans l'acide oléique et ne se déposent pas sur les plaques. Le liquide contenant 20 à 30 p. 400 d'acide stéarique est alors introduit dans une citerne ou un appareil réfrigérant ; les produits solides se déposent et l'acide oléique, séparé par filtrage ou décantation, est de nouveau réintroduit dans l'appareil avec une portion fraîche d'oléine. Ces opérations peuvent se répéter ainsi de suite indéfiniment.

Il va de soi que la disposition qui vient d'être esquissée n'a rien d'absolu. Les plaques, notamment, peuvent être disposées différemment ; par exemple, en mettant les plaques en verre en contact immédiat avec les plaques en métal, ou en mettant chaque plaque en métal entre deux plaques de verre.

Le système d'arrosage peut également être modifié. C'est ainsi que l'on peut arriver à obtenir sur la surface des plaques une couche mince et mobile d'acide oléique, en faisant tourner dans un cylindre un système de plaques parallèles, partiellement baignées dans l'huile. Il va de soi que ce ne sont là que des modifications sans importance ; elles ne sont citées ici que pour montrer combien l'application du procédé peut faire l'objet, en pratique, de multiples variantes d'exécution.

349.816. — Appareil méthodique pour la production du chlorhydrate de térébenthène.

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE POUR LA FABRICATION DES MATIÈRES PLASTIQUES

La production du chlorhydrate de térébenthène qui avait lieu jusqu'à présent par barbotage dans des touries de vapeurs chlorhydriques, présentait de multiples inconvénients. Tous ceux d'abord d'une production discontinue : chargement, déchargement continuels des touries, entretien des joints, pertes de toute sorte, arrêts fréquents, inhabilité des ateliers ; en outre, difficulté de régler d'une façon bien méthodique le rendement. Ces inconvénients sont évités par l'emploi de l'appareil ci-dessous décrit, et dont les traits saillants sont les suivants :

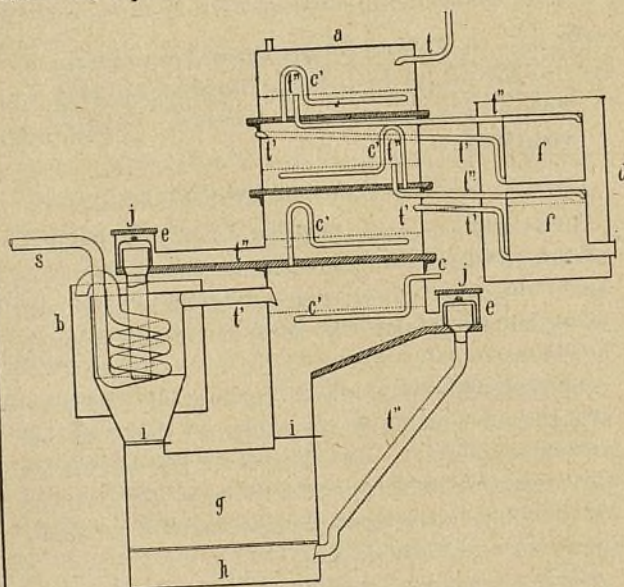
- 1° Ecoulement continu de l'essence à traiter ;
- 2° Extraction du chlorhydrate sans arrêt de l'appareil ;
- 3° Absorption complète de l'acide chlorhydrique employé ;
- 4° Faculté de régler de façon très exacte la tem-

pérature à chaque stade de la réaction, de façon à n'employer à un moment donné que la température qui convient spécialement ; conditions d'améliorations du rendement ;

5° Suppression des pertes ; propreté.

L'appareil est en plomb mince ; le corps *a* de forme parallélépipédique ou cylindrique, soutenu par des armatures en fer, est constitué de plusieurs plateaux.

L'essence de térébenthine, arrivant à la partie supérieure par le tube *t*, circule d'un plateau à l'autre, par les tubes *t't'* et *t''t''* en passant par les réfrigérants *f, f* et le frigorigérateur *b*. Les cloches de retour *e, e* empêchent le passage des gaz en sens contraire du liquide.



Le gaz chlorhydrique circule de bas en haut ; on peut le faire passer par la caisse d'égouttage *g* ou l'amener directement au dernier plateau par *c* ; il vient barboter dans le liquide en passant par *c'c'*, tube en plomb placé horizontalement et affectant une forme circulaire, sa partie supérieure est percée de nombreux trous très fins ; le gaz, après barbotage, monte directement de plateaux en plateaux, ses dernières traces s'absorbant dans le liquide neuf du premier plateau.

On réalise ainsi un traitement méthodique.

Le nombre des plateaux peut varier suivant l'essence que l'on traite. Les caisses *f, f* peuvent être placées dans des réfrigérants différents, ce qui permet de réaliser la température la plus favorable pour chacun des plateaux. Dans le tube *s*, on fait

circuler un liquide refroidi de façon à déterminer la séparation complète, de la modification solide d'avec la modification liquide; la production de ce dernier corps est d'ailleurs très limitée; le chlorhydrate se dépose au-dessus des registres *ii* que l'on ouvre de temps en temps. Il égoutte en *h*. On recueille le liquide résiduel que l'on peut soumettre à un refroidissement lent, qui fournira encore après un certain laps de temps des cristaux.

352.090. — Procédé pour l'oxydation de l'azote atmosphérique au moyen de l'électricité.

Par M. DEMETRIO HELBIG.

Le présent procédé a pour but l'oxydation de l'azote atmosphérique par le passage de ce gaz mélangé soit avec l'oxygène seul, soit avec encore d'autres gaz à travers une flamme électrique (arc) obtenue entre des électrodes métalliques refroidies. Cette flamme est entourée et limitée dans son étendue par certaines substances réfractaires, comme par exemple les oxydes de calcium et de magnésium, qui jouissent de la propriété, une fois portées à haute température, de ioniser, c'est-à-dire de rendre conducteurs du courant électrique les gaz dans leur voisinage. L'espace, limité par les parois en matière réfractaire, dans lequel jaillit la flamme est dans ces conditions entièrement rempli par cette flamme.

Les pointes des électrodes peuvent avec avantage être aussi munies de revêtements en matière réfractaire ionisante, qui laisseront à découvert la pointe même de l'électrode.

L'application des dispositions qui viennent d'être exposées permet d'obtenir les avantages suivants:

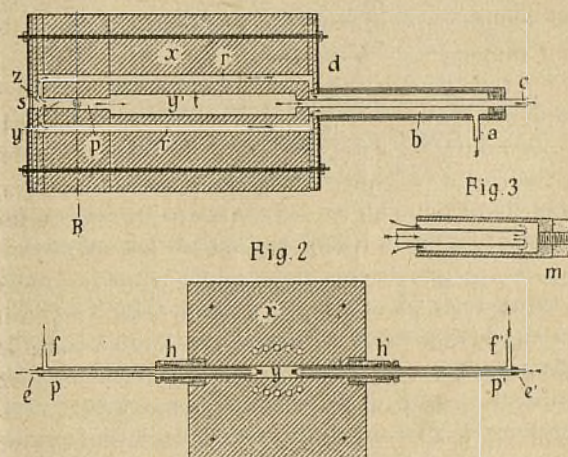
a) La force électromotrice du courant nécessaire pour allumer la flamme peut être très basse en comparaison de celle employée dans d'autres procédés (pour une flamme de 50 millimètres, au-dessous de 600 volts).

b) La flamme électrique obtenue dans ces circonstances est très stable; à condition d'être nourrie par une intensité de courant suffisante, elle résiste parfaitement, sans s'éteindre, à l'action d'un courant gazeux transversal même rapide. On peut donc soumettre à l'action de la flamme, dans un temps donné et moyennant une certaine quantité d'énergie, une quantité considérable de mélange gazeux.

c) En obligeant tout le mélange gazeux qui entre dans l'appareil à traverser l'espace rempli par la

flamme électrique il est possible d'obtenir les oxydes de l'azote mélangés avec un minimum de gaz non combinés.

d) La possibilité de concentrer l'action d'une grande quantité d'énergie sur une grande quantité de mélange gazeux dans un espace restreint permet une utilisation très avantageuse de l'énergie en permettant de réduire les pertes par irradiation et convection à un minimum.



e) La chaleur que le courant gazeux emporte par convection en sortant de la flamme peut être cédée au moyen d'un dispositif très simple aux gaz froids qui accèdent à la flamme de façon que ceux-ci y arrivent déjà chauffés; on obtient ainsi encore une économie d'énergie.

L'appareil dont les figures 1 et 2 montrent une coupe longitudinale et transversale donne un exemple de l'application des principes exposés.

Le bloc *x* est composé d'une matière réfractaire, ionisant les gaz à haute température. Les électrodes *p* et *p'*, dont les pointes massives sont protégées contre la fusion au moyen d'un dispositif de refroidissement par circulation de liquide, pénètrent dans un canal *y*, qui traverse le bloc *x*, par deux perforations coaxiales, pratiquées sur les côtés du bloc *x* et munies de presse-étoupe *h*, *h'*. Les pointes des électrodes peuvent être munies des enveloppes *m* (fig. 3) en matière réfractaire ionisante.

La flamme électrique s'allume comme un arc ordinaire, en mettant les électrodes en contact pour un instant et en les éloignant peu à peu l'une de l'autre. La flamme remplit toute la section du canal *y* comprise entre les électrodes.

Autour du canal *y* et de son prolongement *y'* sont

pratiquées les perforations r , qui traversent le bloc x parallèlement à y et y' .

Le mélange gazeux arrive par le tube a ; traverse l'espace b , les perforations r , et entre en z dans le canal y , au milieu duquel il est soumis à l'action de la flamme; ensuite il abandonne l'appareil par le canal y' et le tube c concentrique à b . Les plaques d , en amiante ou autre substance similaire, ont le double but d'assurer l'étanchéité et de prévenir les pertes de chaleur; une fenêtre s garnie de mica permet d'observer la flamme de l'extérieur.

350.839. — Perfectionnements à la conservation des bois.

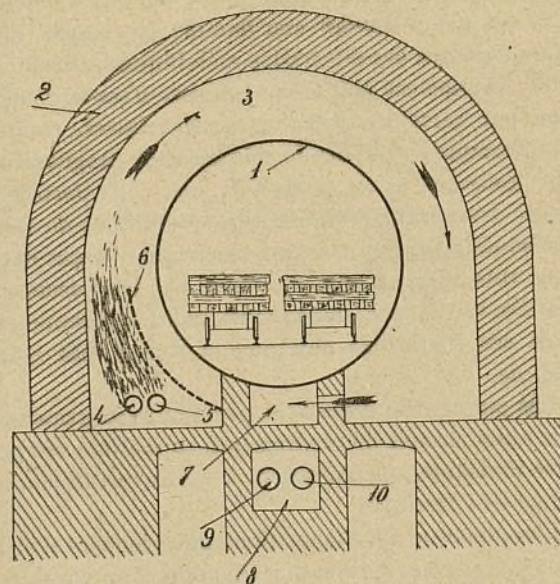
PAR M. PAUL DE MONTRAVEL.

Il a été reconnu qu'un des meilleurs procédés pour la conservation des bois consiste à les soumettre dans des récipients clos à une haute température et en même temps à une haute pression. La température augmentée progressivement va jusqu'à 250° C. et la pression peut atteindre 20 kilogrammes par centimètre carré. A cette haute température, certaines matières constitutives du bois, telles que la sève, les gommes, résines, essences, sont profondément modifiées et elles sont transformées en produits incorruptibles qui imprègnent les fibres du bois et assurent leur conservation mieux que les divers antiseptiques incorporés par injection. On a donné à ce procédé le nom de vulcanisation. La pression a pour effet d'empêcher que quelques-unes des matières précitées soient évaporées et ne s'échappent au détriment des bois traités en les faisant plus ou moins éclater.

Le traitement des bois se fait dans des cylindres en acier; l'air, au sortir des compresseurs, passe dans des tuyaux chauffés par un foyer et de là il se rend dans les cylindres renfermant les bois à traiter. Pour obtenir la vulcanisation complète des bois, l'air doit être réchauffé pendant le cours de l'opération et pour cela il est renvoyé au moyen de pompes dans des tuyaux chauffés dans un foyer et de là il retourne dans les cylindres. Dans ce système, le chauffage du cylindre se fait uniquement par les calories apportées par l'air chauffé dans le calorifère; d'où, comme inconvénients, une très grande lenteur, une grande dépense de combustible et la nécessité de faire circuler un volume d'air considérable. D'autre part, les pompes qui font circuler l'air à une température variant de 200° à 300° se détériorent rapidement.

L'invention a pour objet de fournir des moyens de chauffage aussi efficaces, plus rationnels et plus économiques et en même temps des moyens pour utiliser une partie de la pression de l'air qui a servi à une opération, ce qui réalise une économie dans le travail de compression.

Dans les perfectionnements de l'invention, les bois à traiter sont renfermés dans des cylindres analogues à ceux actuellement en usage et l'air est envoyé directement des compresseurs dans les cylindres. Pour le chauffage de l'air, chaque cylindre est entouré d'une enveloppe en maçonnerie qui ne le touche pas, de façon à ménager un espace vide ou carneau dans lequel circulent les gaz chauds venant d'un foyer. Le refroidissement s'opère en faisant circuler de l'air froid dans les carnaux autour du cylindre.



On a indiqué sur le dessin schématique annexé, montrant en coupe le cylindre et son enveloppe en maçonnerie, un moyen d'exécution du procédé de chauffage faisant l'objet de l'invention. Le cylindre 1, dans lequel sont renfermés les bois à dessécher, est entouré d'une enveloppe en maçonnerie 2 et entre la maçonnerie et le cylindre se trouve un espace libre 3 dans lequel circulent les gaz chauds qui transmettent leur chaleur à travers la paroi du cylindre. Comme moyen de chauffage particulièrement avantageux et économique, on dispose dans le bas de la chambre une rampe à gaz 4 qui s'étend dans toute la longueur et à côté se trouve un tube 5 pour amener l'air nécessaire à la combustion du gaz.

Pour que la flamme ne vienne pas lécher la paroi du cylindre, on interpose un écran 6 percé de trous. La rampe à gaz 4 est alimentée par du gaz (oxyde de carbone) provenant d'un gazogène. Dans la partie gauche de la chambre 3, les gaz chauds de la combustion s'élèvent en léchant d'abord la paroi en maçonnerie et de là ils sont renvoyés contre la paroi du cylindre; le chauffage du cylindre se fait d'une part par le rayonnement de la paroi en maçonnerie et d'autre part par le contact des gaz qui sont renvoyés de la paroi en maçonnerie contre le cylindre. Dans la partie droite de la chambre, les gaz descendants baignent complètement le cylindre, mais comme ils sont moins chauds il n'y a pas à craindre qu'ils le détériorent. Les gaz ayant accompli leur circulation sont recueillis dans un carneau 7 et de là, avant de se rendre à la cheminée, ils parcourent un carneau 8 où ils réchauffent d'une part les gaz contenus dans le tuyau 9 venant du gazogène et l'air du tuyau 10 devant servir à la combustion.

On se réserve d'employer pour le chauffage du cylindre le gaz produit par un gazogène alimenté, soit au charbon, soit avec tout autre combustible et spécialement avec les déchets de bois.

Lorsque l'installation comprend plusieurs cylindres juxtaposés, on réalisera une économie sur le travail de compression de l'air en utilisant une par-

tie de l'air sous pression que contient un cylindre à la fin d'une opération pour l'envoyer dans le cylindre voisin et y commencer la compression. Il suffit pour cela de relier les différents cylindres entre eux au moyen d'une tuyauterie convenablement disposée.

351.519. — Procédé de rectification de pétroles et substances analogues

PAR ALBERT POLLET

Le procédé consiste dans l'emploi de colonnes à chicanes pour obtenir une rectification presque complète en empêchant l'entraînement des parties trop lourdes et qui doivent retourner aux résidus.

Il a pour base la chaleur des gaz d'un fourneau, qu'on fait circuler au-dessous et autour de la partie inférieure du récipient contenant le pétrole à rectifier.

Les vapeurs obtenues par cette élévation de température ne peuvent se rendre au réfrigérant qu'après avoir traversé une chambre dans laquelle sont disposées les chicanes C C C contre lesquelles viennent se heurter les hydrocarbures trop lourds qui retombent dans le récipient.

Il ne sort donc par la cucurbite Q que les vapeurs légères, lesquelles se dirigent dans le réfrigérant à

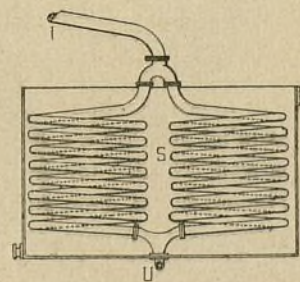
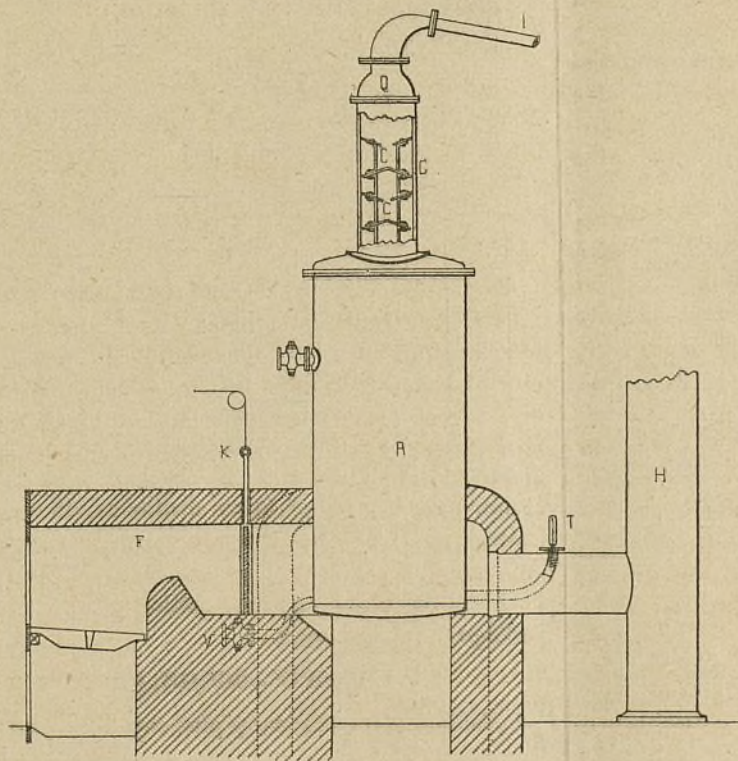
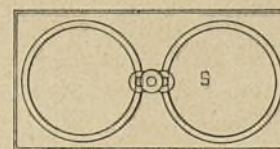


Fig. 3



serpentins S, pour s'y condenser et se rendre par l'ouverture de sortie U aux réservoirs d'emmagasinement.

La figure 1 de la planche annexée montre en élévation et en coupe le fourneau F et l'appareil de distillation composé du récipient R et de la chambre à chicanes G. On y voit le registre K qui peut être remplacé par une valve hermétique et la cheminée H pour l'évacuation des gaz du foyer. T est un thermomètre nageant dans un bain de pétrole ou autre liquide afin d'indiquer la température. V est la sortie des résidus après l'opération.

La figure 2 représente un réfrigérant S à serpentins mis en communication par le tuyau I avec la cucurbite de l'appareil : les produits rectifiés s'écoulent par l'orifice U.

La figure 3 représente le même réfrigérant en plan.

Il va de soi que les chicanes peuvent être disposées autrement que sur le dessin, du moment qu'elles réalisent le but de s'opposer à l'entraînement des vapeurs lourdes. De même le réfrigérant peut affecter une tout autre forme.

Le nouveau procédé diffère totalement des procédés actuellement employés pour la rectification des pétroles et donne des produits absolument différents comme pureté et qualité. Il est applicable à tous les liquides analogues.

352.615. — Procédé pour la conservation du bois

Par M. WILHELM HOETTGER

La présente invention a pour objet un procédé pour la conservation du bois et qui a notamment pour but d'assurer de la durée aux bois destinés aux exploitations minières et de les préserver en particulier de la putréfaction.

On a jusqu'ici proposé à cet effet des imprégnations au moyen d'huiles minérales qui présentent toutefois l'inconvénient d'augmenter la combustibilité et les chances d'incendie, et dégagent en outre une odeur désagréable. Les imprégnations au moyen de chlorure de zinc, avec ou sans huile de goudron, n'assurent pas une ténacité suffisante parce que la matière d'imprégnation est trop facilement délavée.

Conformément à la présente invention, on emploie pour l'imprégnation du bois des solutions de silico-fluorhydrates. Les sels de l'acide silico-fluorhydriques sont très fortement antiseptiques,

même en solution très diluée, et ils garantissent en conséquence le bois contre les champignons et autres végétations analogues. D'autre part, les sels de l'acide silico-fluorhydrique possèdent la propriété d'être très difficilement solubles dans l'eau froide, alors qu'à chaud ils sont assez solubles pour qu'au moyen de solutions chaudes on puisse amener dans le bois les quantités suffisantes de sel. Si donc l'on imprègne le bois de solutions chaudes de silico-fluorhydrates. Il se dépose dans ce bois, au refroidissement, des cristaux solides de ces sels et l'humidité de la mine n'en produit que très lentement et progressivement la dissolution; l'effet préservatif est par conséquent de très grande durée.

L'application du procédé se fait par les moyens connus employés pour l'imprégnation des bois. Suivant le sel employé, on se sert de solutions plus ou moins concentrées ou saturées. On peut, par exemple, employer les sels de sodium ou de zinc, et avantageusement, en solutions à 1/2-1 p. 0/0; d'autres degrés de concentration pourront, bien entendu, être employés.

Ces sels ont en outre l'avantage d'ignifuger le bois et d'être peu coûteux.

352.687. — Procédé de fabrication d'aldéhyde formique, d'acide formique, d'alcool méthylique et de leurs dérivés.

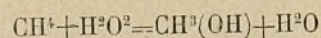
Par MM. DENIS LANCE et SAMUEL ELWORTHY,

On sait que si, à la température ordinaire (15°), on fait agir sur du Benzène (C⁶H⁶) de l'eau oxygénée (H²O²), le benzène est transformé en phénol C⁶H⁵(OH).

D'autre part, le phénol ou acide phénique C⁶H⁵(OH) différant du benzène C⁶H⁶, comme l'alcool méthylique CH³(OH) diffère du méthane CH⁴, par la substitution de l'oxydrile (OH) à (H), la présente invention a pour but de réaliser cette substitution dans le méthane (CH⁴), en vue d'arriver à la synthèse rapide de l'alcool méthylique.

pour réaliser cette synthèse, on fait arriver dans une solution concentrée de bioxyde d'hydrogène, maintenue à la température ordinaire, du méthane gazeux, ou l'on comprime ce dernier dans un récipient contenant de l'eau oxygénée et bien refroidie.

L'eau oxygénée oxyde le méthane conformément à l'équation suivante :

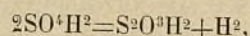


la réaction étant beaucoup plus rapide et plus com-

plète lorsqu'elle s'opère en présence de sulfate ferreux.

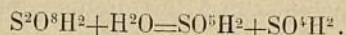
Pour réaliser la même réaction, on peut substituer à l'eau oxygénée, comme oxydant, l'acide mono-persulfurique, obtenu en électrolysant, au moyen d'un courant de 500 ampères par décimètre carré, un acide sulfurique de densité comprise entre 1,35 et 1,50 et en laissant ensuite s'hydrolyser, l'addition à l'acide d'un persulfate de fer favorisant comme précédemment l'accomplissement des réactions.

L'électrolyse, conformément à la réaction 35 suivante :

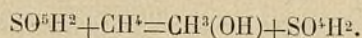


donnent primitivement de l'acide persulfurique et de l'hydrogène qui se dégage.

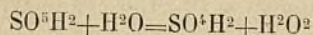
L'acide persulfurique $\text{S}^2\text{O}^8\text{H}^2$ s'hydrolysant se dédouble en acide mono-persulfurique et en acide sulfurique, conformément à la réaction suivante :



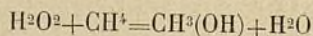
C'est ce mélange que l'on emploie en place de l'eau oxygénée dans les mêmes conditions que précédemment.



Il est probable que l'acide SO^4H^2 étant dilué, les deux réactions suivantes se manifestent conjointement.



et



étant entendu que, pour éviter la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool méthylique, ce qui donnerait de l'oxyde de méthyle, il est nécessaire d'opérer à une température inférieure à 120 C.

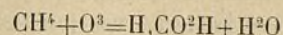
La séparation de l'alcool méthylique volatil à 67 degrés sous la pression atmosphérique s'obtient facilement en chauffant le mélange à 50 ou 60 degrés, sous un vide léger, car l'alcool méthylique distille facilement à cette température et sous pression réduite.

L'acide sulfurique restant retourne ensuite aux bacs d'électrolyse où il se transforme en acide persulfurique, puis mono-persulfurique, apte à oxyder une nouvelle quantité de méthane.

On peut substituer à ce mode opératoire directe mode opératoire indirect suivant.

De même que l'ozone oxyde complètement le méthane pour donner de l'acide formique (il suffit de faire passer le mélange à 150 degrés sur des

fragments de brique) conformément à la réaction suivante :



nous avons reconnu qu'une addition de sels manganésés sur-oxygénés aux solutions d'acide mono-persulfurique précédente donnent le même résultat. Cette réaction devient le point de départ d'une fabrication conjointe d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique (formol).

L'acide formique fabriqué comme ci-dessus et mélangé à l'acide sulfurique est isolé par congélation. L'acide formique, en effet, cristallise à +8 degrés.

Cet acide formique saturé par de la chaux, puis distillé à 350 ou 400 degrés, donne naissance à un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde formique qu'on recueille en les dissolvant dans l'eau.

Une dissolution fractionnée suffit ensuite pour séparer les deux produits.

Si l'on veut fabriquer seulement de l'aldéhyde formique, on peut utiliser l'action oxydante directe de l'ozone sur le méthane.

Cette action étant très active, il suffit, pour prévenir la formation d'acide formique, de diluer le mélange, avant son passage sur les briques chauffées, avec de l'azote.

352.486. — Procédé de préparation de la dinitroglycérine.

Par Société ALFRED NOBEL.

D'après la littérature technique (Liecke, Mitteilungen des Hannoverschen Gewerbevereins 1865, p. 214) on obtient la dinitroglycérine en laissant tomber goutte à goutte un volume de glycérine pure à 0 degré dans un mélange d'un volume d'acide nitrique d'une densité de 1,4 et de deux volumes d'acide sulfurique concentré, tout en agitant ladite masse, et après quoi en étendant le tout par de l'eau. La dinitroglycérine se sépare alors sous forme d'huile jaune. De plus en faisant l'essai de ces moyens indiqués ci-dessus on a reconnu que l'on ne peut pas séparer la dinitroglycérine du mélange de la réaction par de l'eau. On a trouvé que la dinitroglycérine à l'opposé de la trinitroglycérine est relativement très soluble dans les acides, dans l'eau acidulée, dans l'eau naturelle et que par suite la séparation de la dinitroglycérine à l'état d'huile est empêchée. C'est pourquoi la dinitroglycérine ne peut, contrairement aux données de la littérature, être obtenue à l'état d'huile se séparant du mélange

de réaction ; on doit au contraire l'en retirer par des moyens convenables d'extraction. La seule indication que l'on possède sur la fabrication de la dinitroglycérine est donc fautive et ce composé n'est pas connu jusqu'à présent.

Pour la préparation de la dinitroglycérine il y a lieu d'observer ce qui suit :

La composition du mélange d'acide ainsi que sa quantité par rapport à la quantité de glycérine employées doivent être convenablement choisies de manière qu'en associant peu à peu ces deux matières, il ne se produise qu'une faible séparation de l'huile. La formation d'une huile insoluble (trinitroglycérine) doit être évitée autant que possible lorsqu'il s'agit de favoriser la formation de dinitroglycérine.

Il convient par exemple d'opérer de la manière suivante :

On laisse couler 100 grammes de glycérine, tout en agitant la masse, sur 500 grammes d'un mélange d'acides de la composition suivante :

H ² O	10,0 p. 150
AzO ³ H	22,4
SO ⁴ H ²	67,5

et cela entre 18 et 20 degrés centigrades. Dans ces conditions il ne se produit pas de séparation huileuse du moins cette séparation ne se produit qu'en très petites quantités ; dans ce dernier cas elle se compose exclusivement de trinitroglycérine. On sépare cette huile à la manière habituelle et l'on étend par de l'eau l'acide dans lequel se trouve la totalité de dinitroglycérine formée. Il convient d'employer pour un volume de cet acide dix volumes d'eau, une pareille dilution ayant pour effet d'éviter l'action de l'acide sur la matière servant à l'extraction. La matière ou agent servant à l'extraction, éther, etc., est tout d'abord neutralisé et laisse subsister après distillation un liquide huileux qui contient en général encore des traces de trinitroglycérine. On dissout ce produit en vue de le purifier plus complètement, la trinitroglycérine qui peut encore être présente restant non dissoute. On procède alors une seconde fois à l'extraction de la dissolution aqueuse, on distille le corps ou agent servant à l'extraction et on sèche la dinitroglycérine restante. On peut aussi procéder en neutralisant la solution acide de dinitroglycérine, en la séparant du sulfate par une pression convenable, et en procédant finalement à l'extraction du liquide neutre ou en distillant dans le vide.

On a obtenu de cette façon un rendement de 60 p. 100 par rapport à la réaction théorique.

La dinitroglycérine ainsi préparée est incolore ou faiblement colorée en jaune, d'une densité de 1,47 à 15 degrés centigrades. Elle se solidifie, forme une masse vitreuse seulement à une température inférieure 30 de grés centigrades au-dessous de zéro et bout régulièrement sous une pression de 15 millimètres de mercure à 146 degrés centigrades. Elle se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, l'acétone. Dans l'eau à 15 degrés elle se dissout dans une proportion de 1 : 20 et encore plus facilement dans les acides étendus (dans une proportion de 1.15). La dinitroglycérine a une saveur brûlante et exerce sur les nerfs de la tête une action toxique analogue à celle de la dinitroglycérine.

La dinitroglycérine explose. Tiré dans un bloc de plomb de Trauzl, un mélange de 7 gr. 5 de dinitroglycérine et de 2 gr. 5 de kieselguhr produit une trouée de 290 centimètres cubes, tandis que 10 gr. à 75 p. 100 de guhrdynamite produit une trouée de 345 centimètres cubes. La dinitroglycérine est en outre beaucoup moins sensible aux chocs et aux heurts que la trinitroglycérine.

La dinitroglycérine peut être étherifiée par exemple par les méthodes ordinaires d'éthérification des alcools. Elle réagit sur le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle avec formation des esters acétiques. benzoïques correspondants.

Ces esters possèdent un pouvoir de gélatinisation élevé par rapport à la cellulose nitrée, à l'amidon nitré, à la nitroglycérine et aux carbures d'hydrogène nitrés ; ils ne sont pas hygroscopiques, se dissolvent facilement dans l'éther, l'alcool l'acétone, et sont insolubles dans l'eau ; c'est pourquoi ils peuvent entrer dans la fabrication de la poudre, du celluloïd, etc., à la place de la nitroglycérine, du camphre, etc.

La basse température de congélation de la dinitroglycérine la rend convenable comme corps additionnel, pour empêcher la congélation des explosifs à base de nitroglycérine et dans tous les cas la dinitroglycérine et ses éthers conviendront pour constituer des explosifs soit seuls, soit additionnés à des mélanges explosifs.

352.700. — Tannage rapide imitant le cuir à la fosse,

Par M. RODOLPHE BERTON.

Le procédé qui fait l'objet de l'invention repose en entier sur l'application exacte des manipulations suivantes :

1^o *Assèchement des peaux.* — Cette opération peut être conduite de deux façons : par la méthode chimique et par la méthode électrique.

A. *Méthode chimique.* — Les peaux, épilées, écharnées, etc., sont plongées vingt-quatre à quarante-huit heures dans un bain de sel marin à 6 ou 8 p. 100 acidulé à 3 ou 4 millièmes d'acide sulfurique ou chorhydrique, pour empêcher la dissolution de la carmine de la peau, après quoi on les fait sécher à demi, jusqu'au moment où elles deviennent jaunâtres et translucides. Elles sont alors prêtes au tannage.

B. *Méthode électrique.* — On soumet les peaux à l'action d'un courant alternatif, dans des cuves où elles sont suspendues parallèlement entre des plaques de plomb servant d'électrodes. Le liquide peut être le même que ci-dessus, moins l'acide devenu inutile, vu la rapidité de l'opération. Relevées, les peaux sont prêtes au tannage sans séchage préalable.

Dans l'un et l'autre cas, la texture des peaux s'est modifiée elles ont perdu l'aspect colloïdal et ne peuvent le reprendre que par un séjour de plusieurs semaines dans l'eau pure. Si l'eau est acidulée, le retour à l'état primitif peut se faire en quelques heures : il faudra donc éviter l'emploi d'acides.

2^o *Encuvage au malt.* — Une fois l'assèchement de la fibre obtenu, les peaux traversées au foulon ou dans de simples coudreuses par un liquide chargé de tannin libre, c'est-à-dire non combiné aux glucoses comme il se trouve toujours dans la nature. Les « glucosiques-tanniques » seront donc préalablement dissociés par la diastase, de façon à libérer le tannin de ses combinaisons et d'avoir un simple mélange de tannin et de glucoses.

Les bains d'encuvage sont préalablement portés à 50 degrés centigrades pendant quarante-huit heures au moins avec de l'orge germée moulue ou des pommes de terre en voie de bourgeonnement écrasées. Dès que les glucosides sont détruits, les bains sont prêts. On peut aussi les soumettre à la fermentation lactique.

Ils peuvent être très concentrés et titrer 4 à 5 p. 100 de tannin pur.

Tandis que les glucoses combinés au tannin entravent le tannage et rendent les cuirs cassants, les glucoses libres les favorisent. On peut donc en ajouter, si besoin est, ainsi que généralement tous les alcools supérieurs, sucre, glycérine, etc.

3^o *Couchage.* — Une fois traversés, les cuirs sont couchés en fosse avec de l'écorce et abreuvés d'extraits résiduels aussi riches que possible. Cette der-

nière opération raffermi le cuir, lui donne du corps et l'aspect du cuir tanné aux vieilles méthodes. Le séjour des peaux en fosse ne passe pas quinze jours en tout.

Par cette méthode, le tannage complet d'un gros cuir ne demande qu'un mois si l'on opère à la température ordinaire ; si, au contraire, on maintient la température des bains entre 25 et 30 degrés centigrades, le travail se trouve réduit de plus de moitié.

Enfin, si on ne tient pas à l'aspect du cuir et que l'on cherche simplement à tanner rapidement, on obtient en huit jours des cuirs bien supérieurs à ceux similaires du commerce, simplement en opérant tout le travail au foulon et en augmentant la concentration des bains.

351.742. — Procédé de fabrication de l'acide nitrique

Société H. H. NIEDENFUHR

L'objet de la présente invention est un procédé de fabrication de l'acide nitrique, par lequel on peut, contrairement aux procédés employés jusqu'ici, retirer un produit limpide et concentré, des parties des matières premières servant à former les oxydes d'azote inférieurs. Pour transformer les oxydes d'azote inférieurs, formés dans la cuve de formation par la décomposition partielle de l'acide nitrique formé, en acide nitrique, on a déjà proposé l'introduction d'air et son mélange avec ses oxydes inférieurs. Avec la méthode actuelle d'emploi de l'air pour oxyder les oxydes inférieurs, on n'obtenait qu'un rendement très peu satisfaisant, parce que l'introduction de l'air s'effectuait de telle façon, qu'il en résultait d'une part une grande raréfaction des gaz, et d'autre part aussi dans les appareils suivants, dans lesquels devaient se produire la compression et l'oxydation des oxydes inférieurs, une telle chute de pression, que l'action oxydante visée s'en trouvait empêchée, et qu'aussi la couleur de l'acide à obtenir était influencée par l'impossibilité d'obtenir une oxydation suffisante. Ces défauts proviennent de ce que la source de tirage produisait une raréfaction, dans les procédés actuels de ce genre, partiellement par l'introduction des agents qui troublent la réaction, par exemple de vapeur, si l'on emploie un injecteur pour obtenir le tirage, partiellement par le refoulement ou l'aspiration d'air à un endroit mal approprié, et obligeait à surmonter une résistance inutilement grande. Ainsi l'on avait jusqu'ici coutume d'introduire l'air de façon à l'insuffler derrière

la cuve de formation et devant le dispositif de condensation qui y est raccordé, au moyen d'un injecteur disposé derrière ce dernier, ou à l'aspirer au moyen de la cheminée placée à l'extrémité de l'installation, de sorte que l'on raréfiait extrêmement les gaz avant l'entrée au condenseur, ce qui gênait essentiellement la condensation, outre que l'on provoquait par la chute de température résultante, l'absorption d'une partie des oxydes inférieurs par l'acide nitrique formé. Si l'aspiration de l'air était produite par la cheminée ou par un autre aspirateur placé à l'extrémité de l'installation, il s'ajoutait à ces inconvénients celui de devoir surmonter au moyen de l'aspirateur, toutes les résistances opposées dans l'installation entière au passage des gaz et de l'air, de sorte que l'on produisait dans les appareils suivants, où s'effectuent l'oxydation et la condensation des oxydes d'azote inférieurs, un trop fort tirage, et en outre il arrivait dans cette partie de l'installation de grandes quantités d'air, qu'elle troublaient aussi la condensation et empêchaient totalement l'obtention d'un acide concentré.

Dans la présente invention, les inconvénients qui s'opposaient jusqu'ici à l'emploi de l'air d'oxydation pour la transformation aussi complète que possible des oxydes inférieurs en acide nitrique marchand, sont supprimés par l'emploi, comme aspirateur, d'un ventilateur ou dispositif à action analogue, ne produisant pas la raréfaction des gaz, et qui est raccordé de façon connue derrière le condenseur raccordé directement à la cuve de formation, et devant les appareils subséquents. Au lieu d'introduire l'air, comme on faisait jusqu'ici uniquement avant la condensation, on l'introduit dans l'installation en totalité ou en partie, derrière le condenseur et devant l'aspirateur, de façon à ne pas exercer d'action nuisible sur la condensation de l'acide nitrique, même en introduisant, comme dans le procédé actuel, une faible partie de l'air d'oxydation devant le condenseur. Il est clair qu'alors la condensation ne sera plus gênée par le volume excessif; c'est-à-dire par la dilatation des gaz, et qu'il est possible d'obtenir dans le condenseur une haute température, et de cette façon obtenir la séparation des oxydes inférieurs, de l'acide, en évitant la décomposition de celui-ci, ainsi qu'il se produit facilement avec des quantités d'air excessives, de façon que l'on obtient un produit très clair dans le condenseur raccordé à la cuve de formation. D'autre part, il s'effectue une oxydation et condensation des oxydes d'azote inférieurs bien plus parfaite, dans les appareils qui sui-

vent l'aspirateur, car dans ces appareils, où se transforment les oxydes d'azote inférieurs, ne règne pas, comme il en était jusqu'ici, une pression trop faible, mais bien un excès de pression, et l'on obtient un mélange parfait de l'air avec ces oxydes.

Par la disposition d'étranglements appropriés derrière les appareils finaux on peut régler à volonté la pression existant dans ces derniers, et en même temps prolonger à volonté la durée d'action. Il est clair que par suite de l'oxydation ainsi renforcée on n'obtient pas seulement un rendement en acide nitrique beaucoup meilleur avec les oxydes d'azote inférieurs, mais on obtiendra un acide beaucoup plus limpide que jusqu'ici, et l'action oxydante est suffisamment renforcée, par la possibilité d'employer une pression plus élevée, pour que l'on obtienne directement, hors des appareils finaux, un acide relativement concentré, directement marchand, pesant 36 à 40 degrés. Cela était impossible jusqu'ici. Au contraire, il n'était possible, par les procédés actuels, que de fabriquer dans les appareils finaux un acide de grande pureté, pesant environ 30 degrés, difficile à écouler dans le commerce.

Inversement, dans l'obtention, par les méthodes actuelles, d'acide fort, dans les appareils finaux, on n'avait pas réussi à éviter une forte coloration de l'acide, tandis que d'autre part, le rendement était notablement inférieur.

Conséquemment, la présente invention permet de transformer les oxydes d'azote inférieurs en acide nitrique concentré et clair, et simultanément d'élever le rendement en acide concentré, de couleur claire, dans le premier condenseur, avant l'aspirateur.

L'invention assure encore l'avantage supplémentaire de permettre l'emploi du système dit à deux tours, pour la fabrication de l'acide nitrique malgré les grandes résistances qu'y éprouve le tirage. Il consiste en la combinaison de deux tours de condensation successives, par exemple des tours à plateaux, dont la seconde est très largement irriguée, et la première modérément, ne recevant que juste assez de liquide, pour que des produits de la plus haute concentration puissent se former dans la tour, tandis que la deuxième tour peut être assez fortement irriguée, sans considération du degré de concentration, pour que toutes traces d'acide soient fixées. Le produit de la deuxième tour sert alors de liquide pour l'irrigation de la première, qui est la tour de condensation proprement dite. Dans les méthodes actuelles de fabrication de l'acide nitrique avec les oxydes inférieurs par introduction d'air d'oxyda-

tion dans ceux-ci, l'emploi du système à deux tours comme appareils finaux était peu avantageux, puisque les résistances qu'éprouve le tirage sont considérablement augmentées. Il en résultait une pression excessive dans les cornues, ce qui avait, de nouveau, pour résultat de décomposer l'acide nitrique formé, tandis que, par l'emploi d'un tirage de force correspondante, l'acide nitrique à condenser dans le condenseur était encore entraîné à travers les tours, et celles-ci ne pouvaient transformer complètement les oxydes d'azote inférieurs, qui les traversaient trop rapidement, d'où un mauvais rendement. Au contraire la présente invention permet d'employer le système à deux tours, pour les appareils finaux servant à traiter les oxydes d'azote inférieurs, et l'on peut obtenir, avec la plus grande sécurité de travail un rendement constant et le plus haut en acide, en même temps qu'un produit de la plus forte concentration. De cette manière on est donc à même d'obtenir dans la première tour du système à deux tours, servant d'appareil final, un rendement parfait en acide, au moyen des oxydes d'azote inférieurs, et dont la concentration atteint et dépasse même 40 degrés, tout en ayant la couleur la plus claire.

351.812. — Procédé de fabrication des oxydes de plomb pulvérulents

PAR CAMILLE BERTOU

Le procédé usuel pour fabriquer les oxydes de plomb du commerce consiste à prendre le plomb à l'état de morceaux ou de grains plus ou moins fins et à lui faire subir une ou plusieurs opérations de grillage au four à réverbère. On obtient de la sorte un produit qui n'est ni du massicot pur (PbO), ni du minium pur (Pb^3O_4), mais un mélange des deux. Il en est ainsi parce que, à cause de la grosseur des grains employés, les diverses molécules du métal en traitement sont inégalement exposées à l'action de l'oxygène de l'air. D'autre part, les oxydes obtenus ne sont pas à l'état de poudre et il est nécessaire, pour les y amener, de leur faire subir de longues opérations de broyage et de tamisage.

L'inventeur a déjà proposé de préparer directement les oxydes métalliques à l'état pulvérulent en faisant un mélange du métal, préalablement réduit à l'état de poudre fine, avec une quantité d'air suffisante pour produire l'oxydation et en lançant ce mélange en un jet dont on provoquait l'inflammation. Mais la pratique a montré que, dans le cas des oxy-

des de plomb, ce procédé était la plupart du temps trop coûteux.

Le procédé, objet de l'invention, peut être considéré comme une combinaison des deux procédés ci-dessus. Il consiste en effet à soumettre à l'opération ordinaire du grillage, non plus des grains de plomb plus ou moins gros, mais bien du plomb pris à l'état de poudre impalpable, sèche ou humide. L'application du plomb en cet état pour le grillage donne lieu à un résultat industriel très important, car elle permet d'obtenir, soit du massicot pur, soit du minium pur, à volonté, suivant que l'on pousse plus ou moins l'oxydation. Ceci est dû à ce que, l'air ayant aisément accès simultanément à toutes les particules du métal, l'opération d'oxydation s'effectue d'une manière régulière et uniforme dans toute la masse.

En opérant dans les mêmes conditions sur le plomb simplement granulé, on aurait obtenu soit du massicot souillé par du plomb métallique, soit un mélange de massicot et de minium, mais il eût été impossible d'obtenir le massicot pur, exempt de plomb. Le nouveau procédé donnant ainsi la possibilité d'obtenir industriellement le massicot pur, exempt de plomb métallique, permet de substituer ce produit au minium dans la fabrication du cristal. Par cette substitution, on réalisera une économie sensible, tout en évitant les inconvénients dus à la suroxydation.

Les oxydes obtenus par le nouveau procédé présentent aussi l'avantage d'être dans un état de division telle que les opérations de broyage et de tamisage sont considérablement simplifiées.

On peut les simplifier encore en mélangeant au plomb pulvérulent à traiter une faible proportion d'oxyde de plomb pulvérulent préalablement formé. Cet oxyde facilite l'oxydation et empêche le collage en isolant les unes des autres les particules métalliques.

Dans tous les cas, le grillage pourra être effectué par tous moyens convenables, en une ou plusieurs opérations, dans des fours continus ou discontinus, fixes ou mobiles, la poudre en traitement étant ou non en mouvement.

351.667. — Explosifs à pouvoir brisant élevé

PAR M. NORBERT CEIPEK.

La présente invention a pour objet des explosifs à pouvoir brisant élevé.

Dans des brevets antérieurs, l'inventeur a décrit des explosifs de sûreté composés d'un mélange de nitrate d'ammoniaque et d'azotate d'aniline. De semblables explosifs ont un pouvoir brisant élevé et sont bien appropriés à l'emploi dans des mines où circulent des gaz inflammables, attendu qu'ils ne provoquent aucune inflammation de ces gaz.

Or, il a été reconnu que les qualités des explosifs ci-dessus sont améliorées par une addition d'aluminium. Les proportions les plus avantageuses pour le mélange sont les suivantes : 10 parties d'aluminium pour 90 parties du mélange de nitrate d'ammoniaque et d'azotate d'aniline, ou 15 parties d'aluminium pour 85 parties du mélange de nitrates. Ce dernier mélange est constitué de 85 parties de nitrate d'ammoniaque et de 15 parties d'azotate d'aniline.

351.793. — Explosifs de sûreté à base de chlorates ou perchlorates et procédé pour la fabrication de ces explosifs.

Par M. G. GROBET

L'emploi d'hydrocarbures volatils tels que le pétrole, l'essence de térébenthine, la benzine, les benzols, comme agent combustible dans les explosifs à base de chlorates ou perchlorates est avantageux à cause de la rapidité d'oxydation de ces hydrocarbures qui donne aux explosifs ainsi formés une grande force brisante. Les hydrocarbures volatils ne peuvent pourtant pas être employés sans autres à cause de leur volatilité qui empêcherait la conservation d'un explosif composé simplement d'un mélange d'hydrocarbure et de chlorate ou de perchlorate.

Dans le procédé de la présente invention, ces hydrocarbures sont rendus propres à être employés comme agents combustibles dans des explosifs à base de chlorates ou de perchlorates en les mélangeant avec une matière grasse avec laquelle ils forment un encaustique plastique et empêchant toute évaporation de l'hydrocarbure. Afin de réduire le prix de revient du combustible, on peut remplacer une partie de la matière grasse par de la résine.

De tels explosifs peuvent, par exemple, être formés de la manière suivante.

On forme un encaustique de :

Benzol 1 partie.
Suif 2 parties.

ou bien :

Essence de térébenthine . 2 parties.
Suif 3 parties.

ou encore :

Pétrole 1 partie.
Suif 2 parties.

et l'encaustique ainsi obtenu, qui est liquide à 50 degrés, est intimement mélangé à cette température avec du chlorate de potasse en poudre dans la proportion de 8 à 12 parties de comburant pour 100 parties de chlorate.

Ce mélange devient solide et plastique à la température ordinaire, ce qui permet à l'explosif ainsi formé de bien se tasser dans les trous de mine et de se conserver pendant très longtemps.

D'une façon analogue, on pourrait former des explosifs jouissant des mêmes propriétés en mélangeant 100 parties de perchlorate de potasse ou d'ammoniaque avec 10 à 14 parties d'un combustible formé d'un encaustique obtenu par le mélange de :

Benzol 2 parties.
Suif 5 parties.

ou bien :

Essence de térébenthine . 5 parties.
Suif 7 parties.

ou bien encore :

Essence de térébenthine . 2 parties.
Benzol 4 parties.
Suif 9 parties.

On peut aussi remplacer une partie de la matière grasse par de la résine qui laisse au combustible ses qualités tout en permettant d'abaisser notablement son prix de revient.

Des explosifs dont le combustible est ainsi constitué peuvent, par exemple, être formés comme suit :

On fond 50 parties de suif et on les mélange avec 50 parties d'une solution de parties égales de colophane dans du pétrole. La masse devient solide en se refroidissant, mais reste molle et plastique. Le combustible ainsi préparé est pétri vers 40 ou 50 degrés avec le chlorate ou le perchlorate à raison de 8 à 12 p. 100 de combustible avec le chlorate de potasse ou de soude et de 10 à 14 p. 100 de combustible avec le perchlorate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, jusqu'à obtention d'un mélange absolument homogène.

Des combustibles pouvant être employés d'une façon analogue pourraient encore, par exemple, être formés de :

Essence de térébenthine . 1 partie.
Suif 2 parties.
Résines 1 partie.

ou bien :

Benzol	1 partie.
Suif	2 parties.
Résines	1 partie.

Tous les explosifs ainsi formés sont plastiques à la température ordinaire et peuvent se conserver très longtemps. Au contact d'une flamme, ils ne s'allument que difficilement et brûlent alors sans faire explosion. Ils n'explosent même pas sous l'influence d'un simple choc. Pour les faire exploser, il faut la réunion d'un choc et d'une étincelle, ce qui les classe parmi les explosifs de grande sûreté. Parmi ceux-ci, ils se distinguent par leur grande force brisante.

351.661. — Procédé de tannage rapide.

Par M. R. BERTHON

A la suite de recherches sur les mélanges de produits gonflants et de produits restringents les plus propres à préparer les peaux en vue d'un tannage rapide, l'acide chromique a été essayé comme corps gonflant en présence du sel marin comme corps restringent.

Saturées d'un pareil mélange, les peaux se tannent très vite à l'écorce de chêne ou toute autre substance tannifère, mais l'action réductrice du tannin sur l'acide chromique entraîne un dépôt d'oxyde de chrome sur la fibre, tandis que l'oxygène de l'acide chromique intervient de son côté pour activer la fixation du tannin. On a donc, en quelque sorte, un double tannage au tannin et au chrome.

Malheureusement, l'acide chromique libre est un caustique, et cela d'autant plus qu'il contient toujours de l'acide sulfurique non saturé. Il a donc fallu chercher à le remplacer par un mélange qui ne libère l'acide chromique qu'au contact du tannin : tel est le mélange d'un bichromate et d'un bisulfate.

Un bain qui convient parfaitement est le suivant :

Eau	100 parties.
Bichromate de soude . . .	5
Bisulfate de soude . . .	10
Chlorure de sodium . . .	15

bain dans lequel on peut faire varier le dosage du chrome suivant qu'on veut faire dominer le tannage au chrome ou au tannin, et le dosage du sel suivant que l'on veut un cuir plus ou moins serré.

Enfin, si l'on remplace les sels de soude par les sels correspondants de potasse, le cuir obtenu est infiniment moins hygrométrique.

352.531. — Nouveau mode de préparation de la caséine,

Par M. GATEAU.

Jusqu'à ce jour la caséine a été obtenue industriellement en ajoutant au lait écrémé soit de la présure soit des acides. La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation de cette matière consistant dans l'électrolyse du lait écrémé. Lorsqu'on fait passer dans le lait un courant électrique avec tension suffisante après avoir disposé au centre de ce liquide un vase poreux contenant soit du lait soit une autre solution conductrice, on décompose les éléments solubles et en particulier les phosphates. Si l'électrode positive est placée dans le lait et l'électrode négative dans le vase poreux on provoque dans ce lait la formation d'acide phosphorique qu'accompagne la précipitation de la caséine; au bout d'un certain temps cette précipitation est complète et la caséine est séparée du petit-lait. On traite ensuite le mélange petit lait-caséine comme on le fait dans les préparations à la présure ou aux acides, après avoir mélangé ou non la solution alcaline du vase poreux à la solution acide.

Le lait sera de préférence chauffé à la température de 70 à 80 degrés centigrades. On peut mettre à l'intérieur du vase poreux du petit lait plus ou moins concentré provenant d'une opération précédente; on peut également employer une solution de soude qui s'enrichira en alcali pendant le cours de l'opération et pourra être utilisée comme produit secondaire; on peut enfin employer des solutions diverses n'ayant pas une conductibilité électrique trop faible ou un pouvoir de diffusion trop grand.

Les électrodes seront de préférence en métaux inattaquables par les produits de la décomposition; la cathode sera en platine, charbon, fer ou tout autre métal inattaquable par l'acide phosphorique.

L'invention n'est d'ailleurs pas limitée à la manière de procéder décrite ci-dessus qui est celle conduisant à la précipitation la plus rapide de la caséine. On pourra entourer l'anode d'un vase poreux, de même que la cathode dans le but de recueillir comme produits secondaires de l'acide phosphorique ou des phosphates. On pourra également dans le cas d'un seul vase poreux entourant la cathode, laisser passer le courant après la précipitation totale afin de libérer une proportion plus grande d'acide phosphorique et modifier les propriétés de la caséine.

Les avantages de ce procédé sont les suivants :

1° Il donne un rendement en caséine plus élevé que les procédés à la présure et aux acides.

2° La dépense en énergie électrique est moins grande que la dépense en présure ou en acides. La différence sera particulièrement sensible lorsqu'on emploiera l'énergie provenant d'une chute d'eau.

3° Il se prête mieux que les procédés actuels à la préparation de la caséine alimentaire car on n'introduit pas d'éléments étrangers dans le lait.

Exemples de préparation. — 1° L'anode est en charbon, elle est placée dans le lait; la cathode est en fer, elle est placée dans le vase poreux. La distance entre les deux électrodes est de dix centimètres, la densité du courant à l'anode est de 1 ampère par décimètre carré de surface de plaque. Le vase poreux contient une solution de soude caustique à 5 pour 100. On peut préciter en vingt minutes la caséine de cent litres de lait écrémé avec un courant de 160 ampères sous une tension de 11 volts.

2° Les électrodes sont disposées comme ci-dessus. Le vase poreux contient du petit-lait au degré de concentration qu'il a après la précipitation de la caséine. On peut précipiter en douze minutes la caséine de cent litres de lait écrémé avec un courant de 160 sous une tension de 18 volts.

352.371. — Procédé pour la préparation de dissolutions de caoutchouc et son utilisation pour la régénération du caoutchouc.

Par ROBINSON BROTHERS et GEORGE CLIFT.

M. George Albert Liewelyn Clift a découvert que la pyridine et les bases de la même famille ou qu'un mélange de pyridine et de bases de la même famille, connues commercialement sous le nom de « bases lourdes » que l'on extrait du goudron de la houille et autres matières telles que de l'huile d'os, sont des dissolvants du caoutchouc et peuvent servir pour récupérer le caoutchouc utilisable contenu dans les déchets, rognures et rebuts que de nombreuses industries produisent en grandes quantités; il a découvert aussi que ces matières peuvent être employées à la préparation de dissolutions de caoutchouc destinées à être utilisées comme telles.

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

Dans la mise en pratique de cette invention, en vue de la régénération du caoutchouc, c'est-à-dire en vue de récupérer ou d'extraire des déchets ou rognures, le caoutchouc utilisable que ceux-ci renferment, on mélange les rognures de caoutchouc avec la pyridine ou autre base lourde de la même

famille dans un récipient, de manière à dissoudre ainsi le caoutchouc dont les impuretés demeurent à l'état non dissous. Cette phase du procédé est convenablement exécutée par l'emploi d'un certain nombre de cuves contenant le dissolvant et dans lesquelles on abaisse dans une cage ou un panier la matière que l'on veut dissoudre; on commence la plongée par une cuve, puis on plonge dans la cuve suivante et ainsi de suite pour toute la série, jusqu'à ce que tout le caoutchouc soit dissous. Ou bien, on emploie un certain nombre de cuves dans chacune desquelles on abaisse les matières à dissoudre contenues dans une cage ou un panier et dans toute la série desquelles on pompe successivement le dissolvant de cuve en cuve, le dissolvant frais étant envoyé dans la cuve de la série qui contient momentanément la matière presque dissoute, tandis que le dissolvant qui est presque épuisé est envoyé dans la cuve qui contient des matières fraîches, le dissolvant se rendant de la cuve mentionnée en premier lieu à l'autre cuve en passant, par les cuves intermédiaires, ce mode de travail des cuves de dissolution en série étant bien compris. Lorsque le dissolvant contenu dans une cuve quelconque a absorbé autant de caoutchouc que cela est pratiquement possible, la solution est séparée des impuretés quelconques et neutralisée par un acide tel que l'acide sulfurique, après quoi on retire le caoutchouc. Le procédé de dissolution du caoutchouc est accéléré en chauffant le dissolvant et en le maintenant à une température aussi élevée que possible, par exemple environ 100° C., qui ne décompose toutefois pas le caoutchouc, et le chauffage est effectué convenablement à l'aide de serpentins de vapeur disposés dans les cuves; le procédé est en outre facilité par agitation, comme par exemple, en faisant tourner les paniers dans les cuves; il y a avantage évidemment à faire usage des matières à dissoudre sous forme de petits morceaux. Les cuves sont de préférence fermées pendant le travail et sont pourvues de condenseurs à reflux.

Le dissolvant peut être récupéré après avoir été neutralisé par un acide à l'aide de l'un quelconque des procédés bien connus.

On peut ajouter au liquide, avant la neutralisation, de la solution par un acide, comme décrit ci-dessus, mais aussi, pendant cette neutralisation, du goudron de houille, du benzol ou autre naphte, ou l'un quelconque des dissolvants habituels du caoutchouc que l'on peut employer avec la pyridine ou autre base de la même famille et qui sont inso-

lubles dans les acides dilués et susceptibles d'être évaporés à des températures auxquelles le caoutchouc n'est pas détérioré; cette addition peut se faire dans le rapport de cinq litres de benzol du commerce ou autre naphte ou dissolvant pour un litre de liquide, en vue d'absorber le caoutchouc extrait par l'acide et de donner une dissolution de caoutchouc dans le benzol ou autre naphte ou dissolvant qui se sépare sous forme de couche distincte de la pyridine ou des bases lourdes de la même famille lorsque celles-ci ont été neutralisées par l'acide, cette couche pouvant être éliminée par décantation.

L'addition du benzol ou autre naphte ou dissolvant facilite la séparation du caoutchouc et de la pyridine ou des bases lourdes analogues et le benzol ou autre naphte ou dissolvant du caoutchouc peut être récupéré ou extrait à nouveau du caoutchouc par distillation au moyen de vapeur, par distillation dans le vide ou par tout autre moyen connu permettant de séparer le caoutchouc du benzol ou naphte ou dissolvant, le caoutchouc et le benzol ou autre naphte ou dissolvant pouvant être récupérés sous une forme utilisable. La dissolution de caoutchouc dans le goudron de houille, le benzol, le naphte ou autre dissolvant peut en outre être utilisée par elle-même pour de nombreuses applications de même que la dissolution de caoutchouc obtenue par le traitement des déchets de caoutchouc obtenue par le traitement des déchets de caoutchouc par la pyridine ou autres matières analogues.

L'invention comprend donc également la préparation d'une solution destinée à être employée comme telle par le traitement du caoutchouc utilisable au moyen de pyridine ou bases de la même famille ou de bases lourdes.

Pour diminuer la dépense et obtenir plus d'efficacité, il est préférable d'employer les « bases lourdes » comme dissolvants du caoutchouc, conformément à cette invention, plutôt que la pyridine ou les bases analogues, seules ou mélangées ensemble suivant le cas.

Au lieu de précipiter le caoutchouc de sa solution dans la pyridine ou bases de la même famille ou dans les bases lourdes, au moyen d'un acide, on peut le précipiter ou l'extraire par un réactif quelconque tel que de l'esprit de bois ou l'alcool amylique qui, lorsqu'il est mélangé avec le caoutchouc en solution dans la pyridine ou bases de la même famille, dites « bases lourdes » détruit le pouvoir qu'aurait autrement le dissolvant de dissoudre le

caoutchouc et de le précipiter de la solution. Ce procédé est toutefois incapable lorsque le caoutchouc doit être extrait de la solution en présence de benzol ou autre naphte ou dissolvant.

352.323. — Procédé pour rendre insolubles dans l'huile, le copal de manille, la sandaraque et autres résines semblables, en vue de leur emploi pour vernis d'ébénistes.

PAR WILLY BARINGER

Le procédé décrit ci-dessous se rapporte à la fabrication de vernis pour meubles, au moyen de copal de manille, sandaraque, etc. Les essais tentés jusqu'ici pour remplacer, dans la fabrication des vernis d'ébénistes, la laque, qui est d'un prix élevé, par des résines semblables, meilleur marché, ont toujours échoué, parce que, même à la température ordinaire, ces résines se combinent avec l'huile de vernissage, pour former une masse collante et grasseuse, laquelle empêche de les répartir sur la face à polir sous un état aussi finement divisé que celui que l'addition d'une faible quantité d'huile permet d'obtenir avec les solutions alcooliques de laque.

D'après le présent procédé, lesdites résines sont rendues propres à servir à l'emploi indiqué, par leur transformation en substances insolubles dans l'huile, ce qui fait qu'elles se comportent ensuite comme la laque, et n'exigent pour le vernissage des meubles pas plus d'huile que celle-ci.

Il consiste à mélanger intimement du copal de manille, de la sandaraque ou d'autres résines solubles dans l'alcool, avec 1 à 50/0 d'une huile grasse, à chauffer le mélange doucement jusqu'à épaississement convenable, puis à le maintenir dans cet état, tout en remuant constamment pendant une demie à 1 heure; cette opération a pour résultat de rendre ces résines insolubles dans l'huile, de telle sorte qu'après évaporation du dissolvant, il reste une couche de vernis dure et non collante.

La transformation qui permet, par le procédé décrit ci-dessus, de rendre insolubles dans l'huile le copal de manille, la sandaraque et autres résines analogues, de façon à les rendre utilisables pour l'emploi indiqué, constitue un fait important inconnu jusqu'à présent.

354.515. — Gower (W.). — Appareils pour la filtration ou la purification de l'eau ou d'autres liquides.

354.522. — Schicht. — Procédé de cristallisation.

- 354.592. — Société générale d'épuration et d'assainissement. — « Sprinkler rotatif » ou appareil pour l'aspersion des liquides sur les filtres.
- 354.674. — Calmant (F.). — Plateaux pour appareils de concentration et de rectification des alcools.
- 354.717. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie. Production de dérivés de l'anthraquinone contenant de l'azote.
- 354.684. — Dessaint (A. C.) et Poquillon (F. B.). — Machines à décortiquer les lianes et racines à caoutchouc.
- 354.711. — Sanerbrey (R.). — Appareil d'évaporation par le vide comprenant des chambres séparées de chauffe et de vaporisation.
- 354.794. — Dewar (J.). — Méthode perfectionnée d'absorption des gaz et des vapeurs, et son application à la production de grands vides et la séparation des gaz.
- 354.801. — De Caudenberg (C. A. G.). — Agglutinant à combinaison sulfinée pour agglomérés fibreux.
- 350.113. — Roux (B.). — Procédé de fabrication de tubes et boudins en caoutchouc régénéré.
- 355.017. — Germain (F.). — Procédé de vulcanisation et de régénération du caoutchouc et autres gommes analogues.
- 354.893. — Seitz (T.). — Perfectionnements apportés aux filtres.
- 354.916. — Pagnon (F.). — Filtre en verre.
- 354.944. — Flynt (H. S.). — Appareil automatique pour l'amélioration des eaux.
- 355.211. — Nodon (A.). — Procédé et dispositif pour l'infection des traverses et madriers sous l'action d'un courant alternatif.
- 350.122. — Société Vereinigte Chemische-Werke. — Traitement des matières saponifiantes contenues dans les graines de plantes.
- 350.129. — Le Roy (G. A.). — Système de vulcanisation à la portée des automobilistes, cyclistes, etc.
- 355.086. — Raison sociale E. Merck C. Emmanuel. — Procédé pour la préparation de guanines au moyen de la cyanamide. — 4. 5 diamido. 6 oxy-pyrimidine et de ses homologues.
- 355.193. — Société dite Actien Gesellschaft Für Anilin Fabrikation. — Procédé de fabrication de sels nouveaux, de l'éther éthylique, de l'acide para-aminobenzoïque.
- 355.046. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie. — Production de colorants nouveaux.
- 355.100. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Production de nouveaux dérivés d'anthracène.
- 355.146. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Production de colorants azoïques dérivant de la bioxyquinoléine.
- 355.186. — Bacque (A.). — Procédé ayant pour objet la préparation d'eau de Cologne, de rhum, quina et autres eaux de toilette ainsi que la préparation de lotions pour les cheveux avec un désinfectant tel que le bichlorure de mercure ou tout autre.
- 350.146. Le Roy (G.-A.). — Nouveaux mastics et dissolutions pour la vulcanisation des réparations des bandages caoutchoutés.
- 350.149. Société Jules Jeunes et Cie et M. Raverat. — Procédé de récupération des vapeurs de dissolvants volatils.
- 355.592. Meyer (L.). — Procédé pour séparer le goudron des gaz qui brûlent sans flammes dans le but de préparer directement des solutions d'acclates exemptes de goudron en les tirant des produits de condensation de ces gaz.
- 355.518. Bolsterli. — Procédé de préparation d'un produit pouvant servir à l'argenture.
- 355.557. Fernando (F.-Y.-G.). — Appareil pour délayer et dégeler les huiles et graisses.
- 354.496. Lefebvre. — Appareil pour l'extraction du caoutchouc brut par des plantes à caoutchouc.
- 355.562. Barthelmess. — Procédé et dispositif d'appareil pour l'épuration de gaz, de hauts fournaux d'air chargé de poussières, etc., et pour la dissolution de gaz, etc., dans les liquides.
- 455.440. Société dite Actien Gesell. Schaft für Ainin, Fabrikation. — Procédé pour faciliter le mouillage des substances en poudre.
- 355.367. Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie. — Procédé pour la préparation d'esters d'aminocools nouveaux.
- 355.378. Brocker (C.). — Procédé du traitement du grain.
- 355.326. Société Parfenfabriken. vorm. Friedr. Bayer et Cie. — Production de colorants nouveaux de la série de l'anthraquinone et de produits intermédiaires pour cette fabrication.
- 355.331. Audian (M.). — Procédé pour rendre inoxydables les câbles métalliques clairs ou galvanisés.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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