

# 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° 491

TOME XVI

NOVEMBRE 1905

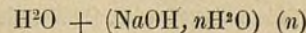
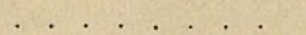
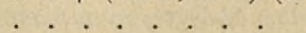
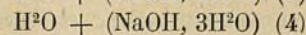
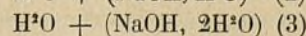
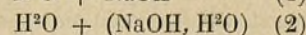
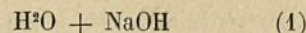
## LE MERCERISAGE DE LA LAINE

Le mercerisage de la laine est, non pas une méthode quelconque de brillantage, mais l'application à la fibre laineuse du procédé appliqué par Mercer au coton. Au premier abord, il peut sembler impossible de traiter la laine par la soude caustique, car elle en détruit la fibre; ce n'est pourtant qu'une impossibilité apparente. Evidemment quand on soumet la fibre laineuse à l'action d'une solution de soude caustique, titrant 20 degrés Baumé, elle est rapidement attaquée, et sa résistance à la rupture est, au bout de fort peu de temps, considérablement diminuée. On a pensé longtemps que l'action exercée sur la laine par une solution de soude caustique était d'autant plus intense que la concentration de celle-ci était plus grande: mais de récentes observations ont montré qu'il n'en est rien.

Il résulte, en effet, de nombreuses expériences effectuées au cours de ces dernières années, que les lessives sodiques concentrées ont moins d'action sur la laine que les lessives faibles, et que la fibre, maintenue pendant un temps limité dans une lessive de concentration convenable, non seulement ne subit aucune altération, mais voit croître, au contraire, sa force et sa résistance à la rupture. Toute la difficulté du problème consiste donc à combiner de façon judi-

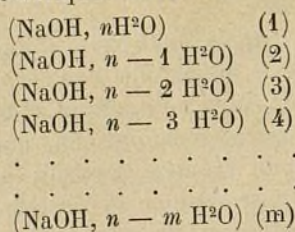
cieuse la concentration de la lessive et la durée d'immersion de la fibre.

On sait que, d'après les théories chimiques admises aujourd'hui, la dissolution d'un corps donne toujours naissance, entre le dissolvant et le corps dissous, à des combinaisons plus ou moins stables, mais parfaitement définies, dans des conditions de température, de pression et de concentration déterminées. On peut donc admettre qu'il se forme, au cours de la dissolution, une série d'hydrates de plus en plus riches en eau, et ayant des propriétés physiques et chimiques différentes. Tel doit être le cas du mélange d'eau et de soude caustique anhydre. Prenant par exemple, le cas du mélange  $H^2O + NaOH$  (soude caustique anhydre), la dissolution qui se produit n'est pas une simple juxtaposition de deux substances, l'une solvante, l'autre dissoute: le phénomène est, en réalité, plus complexe, et comporte toute une série de phases qui pourraient être représentées, schématiquement, par les formules théoriques suivantes:





Dans cette série de formules, il faut considérer chacune des sommes 1, 2, 3, 4, ...  $n$ , comme représentative d'une des phases, d'un des temps successifs de la dissolution; et comme représentative également des formations successives d'hydrates de soude de plus en plus riches en eau qui se produisent par suite du contact prolongé de  $H^2O$  avec  $NaOH$ . A la limite, lorsque la concentration de la solution est maxima, c'est-à-dire lorsque la saturation est obtenue, il n'y a plus en présence de l'eau et de la soude caustique, mais de l'eau et un hydrate sodique, l'un dissolvant l'autre. On peut s'assurer de l'exactitude de cette théorie, en se souvenant simplement que si, de la solution saturée, on obtient la précipitation du corps dissous, par évaporation, par exemple, ou par cristallisation, le précipité recueilli est un hydrate de soude,  $NaOH, H^2O$ , mais n'est pas de la soude caustique anhydre. La deshydratation totale de cet hydrate implique des opérations longues et assez délicates auxquelles la simple dessiccation ne peut pas suppléer. Supposant, pour fixer les idées, que la deshydratation s'opère, elle aussi, molécule par molécule, on pourra la figurer à son tour par les formules schématiques suivantes :



Mais on fera difficilement  $m = n$ , c'est-à-dire qu'on aura beaucoup de peine à obtenir la deshydratation intégrale pour revenir, en fin d'opération, à la soude caustique primitive,  $NaOH$ .

On conçoit maintenant comment, suivant la concentration de la solution sodique dans laquelle on plonge la laine, celle-ci se trouve en contact avec des hydrates sodiques différents, qui, tous, sont des corps chimiquement caractérisés, et comment, dès lors, elle peut réagir sur chacun d'eux.

En 1898, M. Kertesz, après une série de recherches tendant à produire sur la laine des effets de double nuance au moyen de la soude caustique, est arrivé à montrer que, à froid, la soude concentrée n'a pas une action défavorable sur la fibre, et à recommander l'emploi de soude à 42 degrés Baumé, additionnée de glycérine.

Au cours de cette même année 1898, M. Buntrock

a publié, sur le même sujet, le résultat des travaux faits au laboratoire d'essais de la fabrique de matières colorantes Bayer et Compagnie, d'Elberfeld.

Deux échevaux de laine fortement imbibés d'eau, puis exprimés, furent plongés pendant dix minutes, à la température ordinaire, dans des solutions sodiques de concentrations variables, puis rapidement rincés sous un courant d'eau fraîche, et essorés. Les résultats des essais de résistance à la rupture effectués sur une même sorte de fils ont donné les résultats suivants :

Concentration de la lessive sodique, en degrés Baumé.	Charge de rupture en grammes.
0 . . . . .	610
4 . . . . .	510
10 . . . . .	430
20 . . . . .	95
24 . . . . .	200
30 . . . . .	335
40 . . . . .	717
42 . . . . .	815
44 . . . . .	740
50 . . . . .	620

La lecture des chiffres de ce tableau montre qu'à 20 degrés Baumé il existe un maximum d'action sur la fibre, et un minimum à 42. Expliquer comme on a voulu le faire, ces diminutions de résistance à la rupture qui se produisent quand on traite la laine par des lessives de concentrations inférieures ou supérieures à 42 Baumé, en faisant intervenir l'échauffement qui se produit au cours de la dissolution de la soude dans l'eau, c'est, en réalité, ne rien expliquer du tout. C'est, en même temps, faire à l'expérimentateur l'injure toute gratuite d'admettre qu'il a mal conduit ses expériences. Quand on veut, en effet, comparer entre elles les résistances à la rupture de fibres laineuses semblables soumises à l'action de solutions sodiques de concentrations différentes, il faut, de toute nécessité, que la température des divers bains soit constante au cours de tous les essais. Supprimer cette constance de la température, c'est enlever toute valeur scientifique aux expériences faites. Il faudrait, d'autre part, supposer que cet échauffement produit par la dissolution de la soude dans l'eau ne doit être invoqué que pour un certain nombre de concentrations et non pour toutes. Rien de plus antiscientifique que ces deux hypothèses qui, l'une aussi bien que l'autre, montreraient *a priori* que les diverses expériences faites ne sont,



en réalité, comparables ni dans leur marche ni dans leurs résultats. Par contre, on serait peut-être conduit tout simplement à admettre qu'il convient de rapporter les différences d'hydratation constatées à des différences dans l'hydratation de la soude dissoute. Les phénomènes observés seraient, dans ce cas, comparables aux variations des courbes et aux diagrammes figurant la solubilité des sels. Mais il est plus prudent, jusqu'à plus ample informé, de s'en tenir à enregistrer le fait sans tenter de lui donner une explication qui ne saurait être qu'hypothétique.

Il n'est pas indifférent non plus de laisser plus ou moins longtemps la laine en contact avec la lessive à 42 Baumé, comme le montrent les chiffres ci-après :

Durée de contact, en minutes.	Charge de rupture, en grammes.
5 . . . . .	820
10 . . . . .	815
15 . . . . .	760
30 . . . . .	715
60 . . . . .	540

Si, toutes choses étant égales, on représente par 100 la résistance à la rupture de la laine non traitée, il faut représenter par 134 celle de la laine mise en contact pendant cinq minutes avec une solution sodique titrant 42,8 et noter qu'après 30 minutes cette résistance est encore de 117.

M. Kertesz et M. Buntrock conseillent d'ajouter de la glycérine à la lessive sodique, cette addition ayant pour effet d'accroître notablement la résistance à la rupture.

Pour une durée de contact d'une heure, l'influence de la glycérine est marquée par les chiffres du tableau suivant :

Lessive sodique à 42, en grammes.	Glycérine, en grammes.	Charge de rupture, en grammes.
n	0	540
100	25	715
100	50	780

L'effet produit est, d'ailleurs, analogue pour des durées de contact plus réduites.

Durée de contact en minutes.	Glycérine, en grammes p. 100	Charge de rupture, en grammes.
5	0	820
	25	900
	50	935

10	0	815
	25	896
	50	910
15	0	760
	25	810
	50	825
30	0	715
	25	780
	50	795

On peut remarquer que les effets de la glycérine sont hors de proportion les uns avec les autres, et qu'il est impossible de formuler la moindre loi les reliant entre eux.

La glycérine a une utilité plus évidente encore quand on l'ajoute à une solution sodique de faible concentration. Si, par exemple, à une lessive titrant 20° B., et capable de détruire la fibre laineuse après un contact de dix minutes, on ajoute de la glycérine, la destruction est arrêtée, et la résistance de la fibre à la rupture est très satisfaisante.

Lessive sodique à 20, en grammes.	Glycérine, en grammes.	Charge de rupture, en grammes.
100	26	550
100	50	730

On voit par ce qui précède que, à condition de tenir un compte exact des données de l'expérience, on est assuré d'obtenir des résultats excellents au point de vue de la résistance à la rupture de la fibre en plongeant la laine dans des lessives sodiques glycélinées.

Les résultats ne sont pas moins satisfaisants au point de vue de l'accroissement de l'affinité de la fibre pour les matières colorantes. C'est là un fait connu de longue date, et que les recherches de laboratoire ont simplement confirmé.

Les travaux de M. Kertesz et de M. Buntrock ne sont pas restés isolés : la littérature scientifique en rapporte plusieurs autres dont les conclusions sont identiques, l'*Ingegneria e Industria* fait remarquer qu'ils concordent absolument, entre autres, avec ceux de la *Philadelphia Textile School*.

..

On peut donc considérer comme acquis que :

1. Les conditions les plus favorables pour le mercerisage de la laine sont remplies quand on immerge la fibre pendant 5 minutes dans une lessive titrant 42 B, à + 15 C.

2. L'addition d'une quantité notable de glycérine est avantageuse, au double point de vue de la résis-



tance à la rupture et de l'accroissement d'affinité pour les colorants.

Au sortir du bain de soude, la laine peut être lavée avec soin en eau tiède avant de passer au bain acide.

Le traitement achevé, la fibre laineuse a acquis le brillant et le toucher caractéristique de la soie.

..

Des essais ayant pour but de rechercher si la laine est mercerisée de la même façon que le coton, ont porté sur quatre espèces de tissus :

Feutre épais brut,  
Cheviotte brute,  
Feutre fin brut,  
Castorine brute de qualité moyenne.

Après passage en eau pure et séchage, les échantillons furent plongés pendant cinq minutes dans la soude caustique à 42 B. Au sortir de cette lessive, et sans rinçage à l'eau tiède, considéré comme défavorable, ils furent passés à deux reprises en bain acidulé par  $\text{SO}_2\text{H}_2$  ou  $\text{HCl}$ , puis rincés largement à l'eau froide. Il a été reconnu qu'il est bon de passer rapidement les écheveaux de laine en bain acide, puis d'en exprimer un bon nombre à la fois sous des rouleaux de pression.

Les épreuves de résistance à la rupture ont donné, sur les échantillons soumis à l'expérience et sur les témoins, les résultats suivants :

Numéros	Genre des échantillons	Résistance à la rupture	
		Témoins sans passage en soude en kgs	Echantillons après passage en soude en kgs
1	Chaîne	92	105
1	Trame	100	205
2	Chaîne	64	71
2	Trame	66	76
3	Chaîne	49	53
3	Trame	44	50
4	Chaîne	74	80
4	Trame	63	72

La lecture de ce tableau montre que :

1. Les échantillons traités ont une résistance à la rupture supérieure à celle des témoins ;

2. Aussi bien pour les échantillons que pour les témoins, la résistance à la rupture est plus forte pour les chaînes que pour les trames.

Le second fait doit être expliqué parce que la contraction doit porter plutôt sur la trame, dont la torsion sur soi-même est faible, que sur la chaîne dont la torsion est forte. C'est pour cela, d'ailleurs que,

dans le mercerisage du coton, la trame d'un tissu mercerisé en pièce prend plus de brillant que la chaîne, et cela, bien que celle-ci soit généralement faite d'un coton de meilleure qualité que celui qui est employé pour la trame. On conçoit aussi que, pour la même raison, l'augmentation de résistance à la rupture est plus considérable pour les fils que pour les tissus.

Cet accroissement de la résistance des fils est le seul résultat absolument indiscutable que donne le traitement de la fibre laineuse par la soude caustique ; en ce qui concerne le brillantage proprement dit et le soyeux au toucher, les résultats obtenus sont très médiocres : à ces deux derniers points de vue, un traitement à l'acide seul donne des résultats meilleurs.

L'addition de 50 parties de glycérine pour 100 de soude avec une durée de contact de 40 minutes a donné des résultats négatifs.

On est donc autorisé à affirmer que le seul avantage que l'on soit en droit d'attendre du mercerisage de la laine est une augmentation de sa résistance à la rupture ; encore faut-il remarquer que cet avantage est diminué dans une certaine mesure, car, si l'affinité pour les colorants des laines mercerisées est en général accrue du fait du mercerisage, leur solidité à la teinture n'est pas toujours pleinement satisfaisante. Les colorants substantifs se fixent souvent mal : quant aux colorants adjectifs, comme le mordantage des laines mercerisées est presque toujours d'obtention délicate, leur application ne va pas sans des difficultés pratiques assez considérables. Il semble surtout que ce soient les opérations de foulage, de calendrage, et d'appréts en général, qui nuisent à la bonne tenue des colorations données.

Quoi qu'il en soit, et bien qu'en apparence les inconvénients et les avantages paraissent se contrebalancer, il faut conclure :

1. Le mercerisage appliqué à la laine est une opération possible.

2. Il diminue dans une certaine mesure l'affinité pour la teinture et rend assez difficile le mordantage.

3. Par contre, il accroît dans de notables proportions la résistance de la fibre à la rupture, et, à ce titre, il convient d'en préconiser l'emploi et de souhaiter qu'il devienne, après les perfectionnements de détail et de manuel opératoire que la pratique suggérera, une opération industrielle courante et normale.

Francis MARÉE.



## SUR LA

## CARACTÉRISATION DES HUILES D'OLIVES

Extraites au sulfure de carbone dans les savons

PAR M. JEAN VAMVAKAS

Dans un article de la *Revue de chimie industrielle* (n° 187 de juillet 1905), sous le titre de : « Quelques procédés nouveaux pour l'essai des huiles », M. Halphen a exposé une méthode pour reconnaître si l'huile d'olive a été extraite par les procédés usuels d'extraction mécanique industrielle, ou bien si elle est le produit de l'industrie par extraction chimique avec l'emploi du sulfure de carbone comme dissolvant.

Le procédé suivant est plus simple et je l'emploie depuis plus de deux ans dans mon service pour déceler si les savons destinés à l'exportation et colorés en vert ou jaune ont été préparés avec des huiles d'olive extraites au sulfure de carbone ou non.

I. Je prends deux grammes de râclures de savon à essayer que je dissous dans 100 cc. d'alcool à 95° ;

II. Je filtre et j'observe la couleur de la dissolution savonneuse alcoolique.

La dissolution savonneuse est blanche ou légèrement grise si le savon a été préparé avec de l'huile d'olive extraite par les moyens mécaniques ordinaires, tandis qu'elle paraît jaune-clair ou jaune (tournant au vert par fluorescence) s'il s'agit de savons préparés avec des huiles extraites au sulfure de carbone.

Même en cas de présence de couleurs additionnelles (vert ou jaune) introduites dans la fabrication des savons et solubles dans l'alcool, l'expérience n'est nullement influencée et simplement la fluorescence est plus foncée lorsqu'une couleur verte a été introduite dans la fabrication industrielle du savon, puisqu'elle apparaît moins foncée ou presque nulle si l'on a introduit une couleur jaune pour sa fabrication ;

III. Je décompose ensuite cette dissolution alcoolique de savon par 50 cc. d'acide sulfurique très dilué (10 0/0) et après quelque temps de repos, j'en observe la couleur des acides gras surnageant qui est :

A. *Blonde* lorsque le savon a été fabriqué avec des huiles d'olives extraites par les procédés mécaniques ordinaires, et B. *Jaune sale* plus ou moins foncé (et louche en même temps) si les huiles employées à la fabrication des savons ont été extraites au moyen du sulfure de carbone.

J'ai trouvé que ce mode opératoire, qui est très

expéditif et pratique, était toujours exact ou du moins applicable pour les recherches concernant la fabrication des savons crétois qui sont uniquement à base d'huiles d'olives provenant soit de l'extraction mécanique ordinaire, soit de l'extraction par le sulfure de carbone.

## Revue des travaux récents sur les huiles essentielles

(suite)

*Essence de Patchouli.* — A noter les recherches de Schimmel et Cie (B. S. avril-mai 1904) sur cette essence.

L'essence traitée avait les propriétés suivantes :  
Densité à 15° 0,9769.

$\alpha_D = -55^{\circ}45'$ .

Indice d'acide 2,2.

Indice de saponification 4,2.

Indice de saponification après acétylation, 15,4.

Coloration brun foncé.

Soluble avec un volume et plus d'alcool à 90°.

La réaction du méthoxyle par la méthode de Zeisel n'a pas été obtenue.

3 kilos d'essence rectifiés dans le vide ont distillé entre 118° (1 mm. de pression) et 154° (7-8 mm. de pression).

Cette essence doit renfermer environ 97 0/0 de composés presque sans valeur aromatique ; 40 à 45 0/0 de ces substances distillent de 260 à 280° et sont formés de sesquiterpènes. Le reste serait l'alcool de patchouli.

La première portion bout de 228 à 240° et s'élève à 5 gr., elle possède une odeur très désagréable. On n'a pas pu identifier de produits connus dans la portion 240-260. On a alors traité 22 kilos d'essence par l'alcool à 70° et on a obtenu 7 k. 2 d'essence qui ont été étudiés.

Des traces d'aldéhyde benzoïque ont été trouvées dans les parties les plus volatiles et identifiées par la semi-carbazone fondant à 214°.

Par traitement à la soude caustique diluée on retire de l'eugénol :

Point d'ébullition : 109-110 (5 mm.).

— 253-256 (pression ordinaire).

Densité à 15° : 1,0705.

Le dérivé benzoylé obtenu fondait à 69-70°.

Cet eugénol paraissait mélangé de traces d'un phénol bouillant un peu plus bas que l'eugénol.



La solution bisulfique isole une combinaison cristalline; l'aldéhyde isolée sent l'aldéhyde cinnamique. Sa semicarbozone est faiblement soluble dans l'alcool et fond à 208°.

L'anhydride phthalique isole quelques gouttes d'un alcool à odeur de rose.

On est parvenu aussi à retirer une cétone à odeur de carvi dont la semicarbozone fond à 134-135°, on rencontre aussi un autre composé cristallisant dans l'eau et fondant à 246-247°.

Le traitement à l'acide sulfurique à 20 0/0 des fractions sesquiterpéniques enlève une partie basique entraînable par la vapeur d'eau et de densité inférieure à celle de l'eau. On obtient diverses fractions. Le chlorhydrate de la première est très hygroscopique avec le chlorure de Pt il donne un produit fondant à 208°.

La portion bouillant de 135 à 140° (3-4 mm.) présentait un poids spécifique de 1,0148, un pouvoir rotatoire  $\alpha_D = -9^\circ 5'$  et un indice de réfraction à 20° de 1,54282. Le sel double de platine n'a pas pu être purifié suffisamment pour l'analyse.

Le cadinène n'a pas été retrouvé dans les sesquiterpènes.

L'alcool de patchouli qui forme la majeure partie de l'essence après plusieurs cristallisations fond à 56°, son pouvoir rotatoire spécifique est de  $-97^\circ 42'$ . Après un grand nombre de cristallisations cet alcool possède toujours une odeur de moisi. Par déshydratation il donne le patchoulène bouillant à 255-256° de densité 0,9334 et de pouvoir rotatoire  $-36^\circ 52'$ .

M. W.-H. Simmons (Ch. and Drug. 21 May 1905-815) eut à examiner des essences de patchouli dont les propriétés étaient les suivantes :

	A	B
Densité à 15° . . .	0,9948	0,9937
Pouvoir rotatoire . .	$-38^\circ 30'$	$-49^\circ 30'$
Indice de réfraction à 20° . . . . .	1,5175	1,5110
Acidité . . . . .	trace	trace
Indice de saponification . . . . .	58	48,5
Solubilité dans l'alcool à 90° . . .	1 dans 0,75	1 dans 0,5

Le poids spécifique est légèrement élevé, le pouvoir rotatoire de A trop bas et les indices de réfraction trop haut. L'indice de saponification est trop élevé, après saponification à la potasse et acidification, on obtient de l'acide benzoïque et une petite quantité d'acide gras. Un essai fait en vue de séparer l'alcool ne donna pas de résultat.

*Essence de Persil.* — Une essence analysée par Thoms (Berliner Bericht 36, 1903) avait les propriétés suivantes :

Densité à  $= 1,017$ .

$[\alpha]_{D20} = -5^\circ 7$ .

Elle a d'abord été débarrassée des acides, des phénols, des aldéhydes et des cétones par agitations successives avec une solution de carbonate sodique à 5 0/0, de potasse caustique à 2 0/0 et de bisulfite sodique.

Ces acides renferment de l'acide palmitique.

L'essence ainsi traitée est distillée. On a caractérisé le pinène par son nitrosochlorure et la myristicine par son dibromure de dibromomyristicine fondant à 130°. L'apiol a été retiré des dernières portions par refroidissement, il diffère de la myristicine par un groupe méthoxyle en plus.

*Essence de piment.* — Schimmel et Cie (B. S. avril-mai 1904) y ont découvert en dehors de l'eugénol et du caryophyllène de nouveaux composants.

Les parties les plus volatiles bouillant à 40-50° (5 mm.) possèdent l'odeur de cinéol. Les terpènes et les autres substances sont détruites par une solution de permanganate de potasse à 3 0/0, puis on entraîne par la vapeur d'eau et la partie recueillie est oxydée au permanganate et donne l'acide cinéolique fondant à 202-203°.

Le phellandrène a été caractérisé par son nitrite fondant à 119-120°.

Le caryophyllène par oxydation donna avec un bon rendement l'alcool caryophyllénique fondant à 97° caractérisé par sa phényluréthane fondant à 136-137°.

La fraction bouillant à 120-125° (6 mm.) possède un poids spécifique élevé de 0,941, elle renferme un groupe méthoxyle et par oxydation on obtient l'acide vétratrique fondant à 179-180, on est donc en présence de méthyleugénol.

L'essence extraite par les solutions alcalines est composée d'eugénol et d'acide palmitique.

L'essence de piment renferme donc :

- 1° Du cinéol ;
- 2° Du phellandrène ;
- 3° Du caryophyllène ;
- 4° Du méthyleugénol ;
- 5° De l'eugénol ;
- 6° De l'acide palmitique.

*Essence d'aiguilles de pin.* — Schimmel et Cie ont trouvé dans cette essence (B. S. avril-mai 1904) de l'aldéhyde laurique. A cet effet l'essence est agitée assez longtemps avec une solution de bisulfite et la



combinaison bisulfite purifiée à l'alcool et l'éther est décomposée par la soude. On obtient ainsi l'aldéhyde facilement volatile à la vapeur d'eau dans la proportion de 0,3 0/0. Le poids spécifique de la portion principale est de 0,8388. Par refroidissement on obtient une masse blanche, fibrillose qui se refond à la température ordinaire, on n'a donc pas affaire à l'aldéhyde pur. En effet avec une solution de soude on extrait de l'acide laurique fondant à 43°. L'acide enlevé l'aldéhyde a donné une semicarbozone fondant à 101,5-102°5.

A côté de l'aldéhyde laurique il paraît exister dans l'essence d'aiguille de pin un autre aldéhyde qui est probablement l'aldéhyde décylque. Il possédait une odeur prononcée d'orange et sa semicarbozone fondait à 93-95°.

(A suivre)

THEULIER.

## LA CULTURE DU CAOUTCHOUC AU SÉNÉGAL

### LA CÉARAMANIE AU SÉNÉGAL

Il y a quelques années, mais en particulier dès 1894 et surtout dès 1897-1898, on s'était mis à planter au Sénégal l'arbre à caoutchouc du Céara, le *Manihot Glaziovii*, une sorte de manioc ayant comme le *Manihot dulcis* des racines renflées renfermant une matière amylacée, mais ayant en outre une écorce contenant un suc laiteux susceptible de fournir du caoutchouc.

On s'était dit que les lianes à caoutchouc indigènes, telles que les *Landolphia*, croissaient bien lentement et ne fournissaient pas un rendement suffisant pour permettre la culture proprement dite. Tout comme pour l'arachide, on peut stimuler le noir à récolter le *tol*, le produit des *Landolphia*, mais le blanc doit se garder de vouloir planter ces lianes, car il perdrait son temps. Il vaut mieux que ce soit le noir qui le perde. Ce n'est pas que la multiplication des *Landolphia* offre de grandes difficultés, il est facile d'avoir des graines de ces lianes dans le Cayor, en Casamance et au Soudan, mais avant 15 ans on ne peut pas songer à en tirer parti et c'est un peu long pour le blanc auquel 15 années de Sénégal ne peuvent pas précisément paraître extrêmement douces. Ces lianes à caoutchouc fournissant les *tol*, sont assez fréquentes en Casamance et dans certaines parties de la région qui longe l'Océan de Saint-Louis à Dakar.

Alors ne tenant pas à attendre de longues années, on avait songé aux arbres américains et en particulier à celui du Céara qui est à même de pousser dans un sol rocailleux. On y avait songé mais sans réfléchir que le terrain du Sénégal, tout sec qu'il soit les 2/3 de l'année, diffère beaucoup du terrain brésilien.

Sous la pression du gouverneur général, M. Chaudié, des semis furent effectuées non seulement dans les jardins d'essai et dans les cours des divers postes et résidences, mais encore dans quantité de jardins particuliers. C'était à qui aurait le plus grand nombre d'arbres à Céara et chacun voulait avoir l'arbre ayant poussé le plus vite. Il est vrai qu'en moins d'une année la plante peut arriver à avoir quelques mètres de hauteur, mais il ne s'agit pas tant d'avoir une plante-colosse que d'avoir une plante donnant réellement du caoutchouc et en quantité appréciable.

L'arbre en question croît à peu près spontanément dans divers États du Brésil, en particulier au Céara. Ce n'est que parce qu'il est en somme spontané que son exploitation est possible et encore sans donner des résultats financiers bien extraordinaires pour les gens qui se livrent à sa récolte. Alors, qu'est-ce que cela peut être au Sénégal où on est obligé de le planter !

Nous sommes en 1904 et jusqu'à présent on est loin d'être fixé sur la valeur du rendement de l'arbre à caoutchouc du Céara planté au Sénégal. D'après le P. Sébire on fait chaque année deux saignées à l'arbre, une saignée dure trois jours et donne environ 250 gr. de caoutchouc sec. Un hectare ayant 600 arbres produira donc 300 kgr. de caoutchouc. Après 4 ans, chaque pied rapporterait 500 gr. Le P. Sébire ajoute que la récolte est longue et coûteuse.

Ces chiffres seraient loin d'être désagréables, mais on peut se demander d'où le P. Sébire les tire. S'ils s'appliquent à l'Etat du Céara, ils ne nous servent à rien, car il n'est pas trop permis de comparer le Sénégal avec le Céara.

En 1900 l'inspecteur d'agriculture du Sénégal, M. Perruchot, écrivait qu'au Brésil un arbre âgé de 2 ans peut donner 75 grammes de caoutchouc, soit à raison de 625 pieds par hectare, un rendement de 46 kgr, 875 de caoutchouc, puis que ce rendement va en augmentant d'année en année et que dès la 6<sup>e</sup> année, on peut établir une moyenne de 450 gr. de caoutchouc par arbre. Tout cela peut-être très vrai, mais il est probable qu'il n'en est rien pour le produit du Sénégal. Le même Perruchot écrivait qu'en 1899, à Richard Toll, des graines semées en



mai donnait en septembre des arbres de 3, 5 à 4 m. de hauteur. Ce serait bon, évidemment, mais c'est moins un phénomène de taille que l'on doit désirer qu'un arbre donnant des quantités appréciables de caoutchouc.

Pour en revenir au rendement des Céara, ce n'est bien probablement pas au Sénégal que l'on a jamais saigné un hectare de Céaras ; peut-être, et, encore, peut-être, le P. Sébire aura-t-il saigné quelques arbres au jardin de la mission de Thiès, mais même s'il avait obtenu le dit rendement sur quelques arbres dans des conditions tout à fait factices et exceptionnelles, rien ne l'autorisait à faire des calculs sur une grande surface. Ce n'est pas parce qu'on a planté dans un petit coin un plan de tel ou tel végétal que l'on peut dire que l'on obtiendra tant sur une surface bien plus considérable. En agriculteur pratique il faut se méfier des calculs de ce genre.

Des incisions qui ont été effectuées sur deux arbres plantés en mai 1898 au jardin d'essai situé à quelques kilomètres de Konakry en Guinée française ont donné 222 gr. Il est à remarquer que c'est l'arbre qui était dans de la terre la plus rocailleuse qui a fourni le plus.

Au même jardin d'essai on cherche à améliorer le rendement en faisant des essais dans diverses conditions de culture, mais jusqu'à présent il a été et faible et les résultats, même dans un pays comme la Guinée française, qui est autrement favorable au point de vue de la culture que ne l'est le Sénégal, n'ont point été favorables.

Dans ces tentatives d'acclimatation de culture en vue d'enrichir un pays donné, il serait toujours bon de bien envisager la « réelle » valeur industrielle et commerciale ; il ne s'agit pas seulement d'obtenir un bon produit, il faut encore l'obtenir en quantité et de plus il ne faut pas que le prix soit même légèrement supérieur à celui du produit similaire d'autres pays, il faut qu'il lui soit inférieur.

Ce n'est que s'il arrivait à être démontré que le caoutchouc du Céara planté au Sénégal est supérieur ou même d'égal seulement de celui des lianes à Landolphia, que l'on pourrait avoir intérêt à stimuler le noir à la culture dudit Céara. Comme on laisserait la culture aux risques et périls du noir, en se contentant de lui acheter le produit, peu importerait que le rendement en Céara soit faible. L'important ce serait la qualité. Malheureusement il y a des motifs pour admettre *a priori* que le Céara planté au Sénégal donne un produit inférieur à celui des Landolphia.

D'autres part, il y a plusieurs arbres et lianes, autres que les Landolphia, qui donnent également un suc laiteux facile à solidifier, mais les produits obtenus ne sont pas suffisamment étudiés et connus ; il arrivent souillés d'impuretés, en particulier de résines, ce qui fait qu'ils ne se vendent pas et qu'on ne peut encore conseiller ni la récolte, ni à plus forte raison la culture de tels produits. C'est dans cette direction-là qu'il y aura à étudier la production en caoutchouc au Sénégal, mais en évitant d'aborder des problèmes par trop scientifiques et en songeant aux résultats économiques immédiats.

Une bonne preuve de ce que la plantation au Sénégal du caoutchouc du Céara est incapable de rapporter, c'est que vers 1900 la maison Chaumet et Desès avait fait effectuer à Thiès des essais dans cette voie-là. Quoique la concession des terrains ne lui eût rien coûté, quoique les graines lui eussent été livrées gratuitement, etc., elle n'a pas tardé à reconnaître qu'elle y perdrait son temps et son argent. Aussi a-t-elle abandonné toute tentative de ce genre.

Maintenant le service de l'agriculture se proposant de reboiser certaines régions, pourrait à la rigueur le faire en plantant des Céaras ou des Landolphas. Alors, sous prétexte de reboisement arrivera-t-on à faire quelques plantations aux frais de l'Etat.

Jusqu'à présent nous avons donc vu que l'on ne peut nullement encourager le blanc à faire soit des plantations de caoutchouc, soit des plantations de coton. C'est tout juste si l'on peut stimuler le noir à planter pour son propre compte le coton et le caoutchouc, tout comme il l'a déjà fait pour l'arachide. Et quant au Sénégal proprement dit, ce que l'on peut faire au point de vue de l'agriculture se borne à peu de chose :

1) Planter des cocotiers qui réussissent bien au voisinage de la mer.

Chaque cocottier rapporte par an un minimum de 4 francs.

2) Développer les *agé* et les *sanseveria* fournissant les deux des matières textiles, analogues au chanvre par leur solidité. Ces plantes s'accommoderaient assez bien du sol sénégalien et leur propagation pourrait se faire sans difficultés.

Mais avec ceci nous avons nommé tout ce que l'on peut réellement faire au point de vue de l'agriculture sénégalaise. Si l'on veut planter autre chose, il



faudra aller au Soudan, en Guinée française, à la côte d'Ivoire, au Dahomey, etc.

Une question qui préoccupe actuellement l'administration, c'est la réglementation de l'exploitation du caoutchouc par les indigènes, entre autres dans la boucle du Niger. Il existait déjà une espèce de réglementation, mais on veut la préciser techniquement et administrativement.

Il y aura des pénalités comprenant des amendes jusqu'à 50 francs et de la prison jusqu'à 15 jours. Le noir sera porteur d'un permis d'exploitation, etc.

L'exécution de ces règlements ne sera toutefois pas toujours aisée. EUG. BUCHERON.

## REVUE

### DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

#### Détermination de la résine dans la gomme laque, par A. C. LANGMUIR (*J. der. Chem. Ind.*, 1905, 13).

La détermination est basée sur la différence des indices d'iode de la résine et de la gomme laque. La solution d'iode est préparée suivant la méthode de Wijs. On dissout 51 gr. d'iode pur dans de l'acide acétique cristall. (exempt d'impuretés réductrices) et la solution est étendue à 4 litres. On titre 20 cc. de cette solution avec une solution décimale d'hyposulfite de sodium. On réserve 250 cc. et le reste est traité par un courant de chlore pur jusqu'au changement caractéristique de la couleur. On y ajoute les 250 cc. réservés, petit à petit, assez pour que 20 cc. de mélange ainsi obtenu exigent deux fois plus d'hyposulfite décimale, que le même volume non chloré. La solution ainsi obtenue se conserve bien dans l'obscurité.

On introduit 0 gr. 200 de gomme laque pulvérisée dans une fiole de 250 cc.; on y ajoute 20 cc. d'acide acétique cristall. et le mélange doucement chauffé jusqu'à solution complète. La gomme laque pure est plutôt difficilement soluble. On introduit 10 0/0 de chloroforme et la solution refroidie à 21°-24° C., on procède à l'essai. On introduit 20 cc. de la solution de Wijs à l'aide d'une pipette. La résine en petite quantité détermine une coloration rouge brunâtre apparaissant lentement, tandis que s'il y en a une teneur plus forte cette coloration est immédiate. La fiole est bien bouchée et abandonnée dans l'obscurité. Après une heure, on ajoute 10 cc. d'une solution à 10 0/0 d'iodure de potassium et le mélange est titré à l'aide d'une solution décimale d'hyposulfite de sodium. Juste avant le point final, on ajoute un peu d'amidon. Le point final est très net, les produits de la réaction étant soluble dans le chloroforme.

On fait alors un essai à blanc avec 20 cc. de solution

de Wijs, additionnée de 20 cc. d'acide acétique cristallisable et de 10 cc. de chloroforme.

Si D est la différence du nombre de centim. cubes d'hyposulfite utilisés dans l'essai à blanc, diminué du nombre de centim. cubes utilisés dans l'essai proprement dit, le pourcentage de la résine s'obtient alors au moyen de la formule :

$$\text{Résine } 0/0 = \left( \frac{100 \times D \times \text{indice d'iode de l'hyposulfite}}{\text{Poids de gomme laque essayé}} - 18 \right) \frac{100}{228-18}$$

L'indice de l'iode de la gomme laque est 18, celui de la résine est 228.

Les résultats de contrôle obtenus ont été, selon l'auteur, satisfaisants.

#### Production d'acide carbonique et ses applications, par JOHN C. MINOR (*Ch. Eng.*, 1905, février).

Les Etats-Unis possèdent environ 37 fabriques d'acide carbonique liquide, et la production s'élève à environ 30.000.000 de livres (1 livre = 453 gr. environ).

Le produit obtenu contient 98 à 99,5 0/0 d'acide carbonique. Dans le procédé de fabrication par calcination du carbonate de magnésie (en général la magnésite de Grèce est utilisée, dont la teneur est de 95 0/0 de carbonate de magnésium environ), ce dernier est finement broyé et calciné dans des cornues en fer. L'acide carbonique commence à se dégager à très basse température. On laisse d'abord échapper le gaz tant qu'il contient de l'air. La calcination dure 24 heures et le résidu, qui ne contient guère plus de 2 0/0 de carbonate, est utilisé pour les revêtements réfractaires des fours.

D'autres usines produisent l'acide carbonique par décomposition au moyen d'acide sulfurique des carbonates, en général des carbonates de chaux.

Le sulfate de chaux résultant est utilisé comme charge en papeterie.

En cas d'emploi de carbonate de magnésie, le sulfate obtenu est cristallisé, séché et livré au commerce.

Une troisième source d'acide carbonique est la fermentation dans les brasseries. En ce cas, il y a une difficulté, c'est l'odeur de bière, difficile à éliminer.

Un quatrième procédé de production est la combustion du coke. L'acide carbonique est absorbé par des lessives de potasse, d'où on l'extrait en régénérant la lessive prête à une nouvelle absorption.

Pour éviter des pertes en potasse pouvant provenir de l'acide sulfureux, dû au soufre contenu dans le coke, les gaz sont lavés d'abord à l'eau chaude, puis à l'eau froide.

La cinquième méthode est l'extraction de l'acide carbonique des eaux carbonatées naturelles des sources de Saratoga (N. Y.). Par ce procédé, on prépare environ 20.000 livres d'acide carbonique par jour.

Une fois l'acide carbonique préparé par l'une des méthodes ci-dessus et emmagasiné dans le gazomètre, on le



dessèche au moyen de chlorure de calcium et l'envoie au compresseur.

La grande difficulté a été d'obtenir des cylindres assez légers, en même temps que suffisamment résistants à la pression. Ceux utilisés actuellement peuvent résister d'une pression intérieure de 3.700 livres par inch carré et sont en acier.

L'orifice est de  $5 \frac{9}{16}$  inches de diamètre extérieur et la hauteur de 48 inches, présentant une capacité de 30 livres, dans lesquels on introduit 20 livres de gaz.

Un autre modèle plus grand a un orifice d'un diamètre extérieur de  $8 \frac{9}{16}$  inches et 51 inches de hauteur, présentant une capacité de 90 livres, mais dans lequel on n'introduit que 60 livres de gaz.

La pression intérieure est dans ces conditions : à 66° Fahrenheit de 74 livres par inch carré, à 80° Fahrenheit de 966 livres, à 110° Fahrenheit de 1.715 livres et à 130° Fahrenheit de 2.240 livres.

La pression d'épreuve est 3.700 livres par inch carré.

Entre autres nombreuses applications de l'acide carbonique, il est à signaler qu'un vapeur chargé de coton est muni de 150 cylindres d'acide carbonique, de quoi combattre toute espèce d'incendie.

La stérilisation et conservation des matières alimentaires en consomme une notable quantité.

#### Exploitation et travail de l'ardoise, par DUNTON (*Proc. of the Cal. Min. Ass.*, 1905, 134).

La Pensylvanie est le plus grand producteur d'ardoises des Etats-Unis. L'ardoise est pratiquement indestructible et résiste à toutes les intempéries. Sa résistance dans le sens des fibres est d'un tiers environ de celle de la fonte ; à la flexion elle est nulle. L'ardoise est constituée par de l'alun, de la silice, du talc, du manganèse, de la magnésie, du fer et du cuivre. La chaux se rencontre occasionnellement, et en quantité importante diminue la qualité. La densité moyenne est de 2,558. Les propriétés physiques sont remarquables : l'ardoise se clive jusqu'à réduction en feuilles aussi minces que les cartes de visite ; elle est mauvaise conductrice de la chaleur, n'absorbe pas les corps gras, résiste aux acides et alcalis et est susceptible d'acquiescer un beau poli. Le principal débouché est la toiture et les données suivantes indiquent sa valeur :

Matière	Durée	Coût d'établissement par pied carré	Coût annuel par pied carré
Ardoise.....	70 ans	50 fr.	0,70 fr.
Plomb.....	15 »	50 »	3,35 »
Fer.....	5 »	35 »	7,00 »
Zinc.....	15 »	35 »	7,00 »

L'auteur fournit ensuite quelques données sur l'exploitation d'une carrière d'ardoise en Californie.

#### Le liège aggloméré dans la construction, par M. BOULAT (*Mon. Ind. Constr.*, 1904, 293).

Les agglomérés de liège ont de grands avantages : leur densité ne dépasse pas 1,8 à 2,2 ; ils constituent un bon calorifuge, ils sont mauvais conducteurs du son et imputrescibles.

On les fabrique avec des déchets de bouchons. Ces derniers sont moulus, déchiquetés dans un moulin, puis criblés soigneusement. Comme liant, on se sert de brai, de ciment ou de silicate. La pâte obtenue est moulée à la presse hydraulique suivant la forme désirée ; s'il s'agit de carreaux ou de briques, on les sèche ensuite au four. La pâte peut être additionnée de matières colorantes. L'une des grandes qualités du liège est sa difficile combustibilité. Ceci est dû à la formation à la surface d'une grande quantité de noir de fumée très spongieux qui empêche la transmission de la flamme. Cette qualité est encore exaltée par l'addition d'amiante.

Les briques  $22 \times 11 \times 6$  pèsent 340 à 360 gr. et leur résistance atteint 30 kg. par centim. carré. Enfin le liège résiste aux insectes.

#### Composition pour faire adhérer les tuiles, briques, carrelages, etc., sur les murs, par G. B. GODSON (*Journ. of the Soc. of Chem. ind.*, 1904, 985).

La composition consiste en :

Dextrine, 40 0/0 ;  
Alun en poudre, 40 0/0 ;  
Ciment « Diamant », 20 0/0.

Ce mélange est aggloméré avec une solution de gomme arabique dans l'eau. Le mélange est coulé sur le dos de la brique, puis l'on répand à sa surface des petits cailloux, graviers, débris de coke, etc.

Dès que le mélange est sec, les briques sont placées sur la muraille préalablement enduite de plâtre, on presse et laisse sécher.

#### Emploi de la lumière bleue comme anesthésique par ALFRED GRADENWITZ (*Scient. Amer.*, 1905, 240).

Encore récemment, l'anesthésie générale était le seul moyen employé pour diminuer la souffrance des patients pendant les opérations, et ce n'est que dernièrement que l'anesthésie locale se fit jour. Toutefois en cas d'anesthésie générale, le chloroforme était le seul moyen employé, et pourtant avec les hystériques, par exemple, son application est éminemment dangereuse.

Le professeur Rédard, de Genève, évite les effets fâcheux de l'anesthésie en appliquant aux patients l'influence des actions extérieures, telles que la musique, dont l'influence par l'application continue se manifeste dans l'absence au réveil de toute nausée, de toute indisposition.

Depuis 3 ans, il applique aussi l'action de la lumière bleue sur les centres nerveux de la vue, ce qui constitue un excellent anesthésique.

Les résultats de ces observations ont été présentés à la



Société odontologique suisse. Les rayons jaunes et rouges sont sans action, tandis que la lumière violette ou verte en a une, mais à un degré moindre que la lumière bleue.

On obtient ce résultat en faisant converger sur l'œil les rayons lumineux d'une ampoule électrique bleue. Le malade et la lampe sont couverts d'un voile bleu pour éviter l'influence de la lumière du jour; au bout de 2 à 3 minutes l'insensibilité est suffisante pour permettre l'extraction d'une dent.

On ignore s'il y a là influence anesthésique ou hypnotique.

**Nouvelle méthode de dosage du tannin**, par JOHN R. HARDICK (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1904. 1187).

L'auteur préconise le mode opératoire suivant, dont les résultats correspondent mieux à ceux fournis industriellement par les tannins examinés.

**Préparation de la peau en poudre.** — On laisse digérer pendant deux heures, 100 gr. de poudre de peau dans 1000 cc. d'eau, puis on ajoute 8 gr. d'alun de chrome préalablement dissous dans 50 cc. d'eau. Au bout de 12 heures on presse à travers une toile, lave cinq fois avec de l'eau distillée et ajoute aux eaux du dernier lavage 10 cc. de formol à 30 0/0, laisse deux heures au repos avant de presser une dernière fois le produit. On élimine l'eau, autant que possible au moyen d'une bonne presse et 25 gr. de la poudre de peau ainsi obtenue sont employés pour l'analyse, après dosage préalable de l'eau contenue, en opérant sur 1 à 2 gr. de produit.

**Quantité de matière à employer pour l'analyse.** — La quantité de substance à soumettre à l'analyse, doit être telle, que 1000 cc. de solution, contiennent environ de substance tannante.

**Matières solides totales.** — On mesure à la température de 20°, 50 cc. de la solution ci-dessus obtenue, bien agitée, et l'évapore dans une capsule tarée, achevant la dessiccation à 102-103°, pendant trois heures.

**Matières solides solubles.** — On mélange 1 gr. de koalin lavé avec 5 cc. de la solution tannante, on ajoute ensuite encore 70 cc. de cette même solution, mélange bien et filtre à travers le papier n° 590, de Schleicher et Schill, dans un entonnoir de 15 cm. de diamètre. Le filtre doit être constamment rempli. On jette les premiers 10 cc. et évapore comme plus haut, les 50 cc. suivants, en pesant l'extrait.

**Matières non tannantes.** — On mélange 25 gr. de poudre de peau avec 100 cc. de la solution tannante, après 10 minutes de contact, agite pendant 1/2 minute, après 15 minutes on agite de nouveau, puis filtre sur une double toile, presse et évapore à sec 50 cc. du filtrat, en pesant l'extrait obtenu.

**Tannins.** — Les tannins sont représentés par la différence des matières solides solubles et des matières non tannantes (en tenant compte de l'humidité contenue dans la poudre de peau).

**Eau.** — La teneur en eau s'obtient par différence de 100 et des matières solides totales.

**Contrôle du filtrat des matières non tannantes.** — On ajoute à 5 cc. du filtrat, 5 cc. d'une solution de 10 0/0 de sel marin et quelques gouttes d'une solution de gélatine à 1 0/0. Un trouble laiteux caractérise la présence de tannin.

**Acidité des solutions tanniques.** — On titre 10 cc. de la solution avec de la potasse décimale, en procédant à la touche avec un papier de tournesol sensible.

**Borax impérial**, par F. ZERNIK (*Apoth. Zeit*, 1905, 382).

Le produit vendu en Allemagne sous le nom de « Borax impérial », et cela avec l'appui d'une énorme réclame, n'est autre chose, après examen analytique, que du borax officinal, répondant aux conditions de la pharmacopée et qu'on trouve dans toutes les pharmacies.

**Sur le Naftalan**, par KURZIS (*Farm. Journ* 1905, 527).

Le naftalan est un produit préparé à l'aide de savon et du naphte de Jelisawetpol et sa production s'est notablement étendue ces derniers temps.

Il n'y a pas bien longtemps encore, tout le naftalan produit à Jelisawetpol a été exporté à Magdebourg où les prix atteignaient 2 roubles (1 rouble = 2 fr. 70 environ) le poud (16 kil. 3 environ), là où sur les lieux d'origine le prix du naftalan de pétrole brut était de 15 à 20 copeks (1 rouble = 100 copeks) le poud.

L'auteur signale même ce fait curieux, que le produit fabriqué près de Tiflis, ne pouvait être obtenu que par réimportation de Magdebourg. Au début, malgré les conseils de certains médecins, le naftalan trouva peu d'application en Russie. Aujourd'hui, par contre, où une grande publicité a répandu ce produit, la consommation russe est tributaire de l'étranger pour ce produit de fabrication russe. Le naftalan artificiel examiné par l'auteur, a contenu de 5 à 6 0/0 de savon. Une émulsion de 5 0/0 de naftalan brut est microbicide, propriété due à la présence d'acides naphthéniques solubles et de phénols.

La neutralisation de 100 gr. de naftalan du naphte a exigé 126 cc. de solution décimale de soude, tandis que le naphte de Bibi-Eibat et de Balachany n'en exigent d'habitude que 25 cc. et celui de Grosné 40 à 50 cc. L'addition de savon diminue les propriétés antiseptiques du naftalan, par suite de la présence d'alcali libre, qui neutralise les acides et les phénols. Il serait plus rationnel pour obtenir une consistance solide, d'ajouter au lieu de savon, 2 1/1 à 3 0/0 de stéarate de soude. La densité du naphte à naftalan est de 0,960 et présente tous les caractères d'une huile lubrifiante. Les produits à bas point d'ébullition comme la benzine, le kerosène et les huiles de graissage les plus légères, ainsi que la paraffine ne s'y trouvent pas. Ces types de naphte sont fréquents au Caucase, mais en quantités qui ne sont pas trop considérables, aussi ne présente-t-il pas un intérêt pour les raffineries de pétrole et n'est pas davantage utilisé pour la fabrication des



huiles de graissage, par suite de leur quantité insuffisante. En utilisant certains échantillons de naphte de la région de Tiflis, gouvernement de Jelisawetpol l'auteur a préparé du naftalan en procédant ainsi qu'il suit :

Le produit a été chauffé dans le vide pour en séparer les produits légers contenus et le résidu obtenu dans ces conditions, ne présentait point l'odeur empyreumatique des mazouts. Ce résidu de densité 0,94 à 0,97 a été additionné de 6 à 8 0/0 de savon neutre ou de 2 1/2 à 3 0/0 de stéarate de soude. Le produit obtenu ainsi, était semblable au naftalan du commerce, tant physiquement, que chimiquement.

Tout naphte exempt de benzine et kerosine, contient des acides naphthiniques et ce sont ces derniers et non les hydrocarbures qui sont actifs. Pour la préparation du naftalan, il faut se servir de naphte brut débarrassé des fractions volatiles ou les huiles de graissage non raffinées et non les huiles de graissage à haut point d'ébullition, après épuración, car ces dernières sont débarrassées complètement des acides et phénols par les opérations du raffinage.

#### Polissage et vernissage des bois (*Ind. Roum.*, 1905, 19, 214).

**Vernissage.** — On ponce le bois avec de la pierre ponce naturelle et avec de l'huile de lin dégraissée : on prolonge l'opération jusqu'au moment où la surface du bois est entièrement et uniformément mate.

On donne alors un bon coup de tampon imbibé de vernis fort. On saupoudre ensuite avec de la pierre ponce en poudre et on frotte avec un tampon imbibé d'esprit-de-vin à 95°. On mouille bien le tampon et on frotte jusqu'à ce que les pores du bois soient bien remplis.

Après un bon coup de tampon à vernir, on peut mettre un peu d'huile d'olive fine sur le tampon pour qu'il ne colle pas.

Lorsqu'on voit que le vernis devient épais, on s'arrête et on laisse sécher de nouveau.

Après quelques jours, on termine le vernissage en ayant soin de n'employer que de l'esprit-de-vin pur et de laisser sécher après chaque passage du tampon.

Enfin on dégraisse le vernis en le frottant légèrement avec un chiffon de fil saupoudré de chaux de Vienne.

**Vernis.** — Le bon vernis ne doit contenir que de la gomme laque blonde et de l'esprit-de-vin dénaturé à l'acide acétique ou à l'acide méthylrique à 93°. Les alcools contenant des huiles sont pernicieux pour le vernissage dont ils détruisent le brillant et suppriment la durée.

**Imitation du noyer.** — Après avoir teinté en noyer le bois qu'il s'agit de polir, on le passe à l'huile, puis on le vernit au tampon en employant, pour humecter le tampon, de l'alcool et du vernis.

**Palissandre.** — Le vernissage du palissandre demande trois fois plus de temps que le vernissage du noyer ou du chêne, parce que ses pores sont plus difficiles à boucher.

On le vernit généralement avec du vernis blanc, auquel

on ajoute de la pierre ponce et une substance colorante : terre d'Ombre, terre de Vérone ou de Cassel ; mais toutes ces terres encrassent, et on doit apporter une grande attention à ce travail.

**Noyer.** — On peut vernir le noyer d'une manière simple et durable en opérant ainsi : mélanger intimement, par parties égales, de la terre d'Ombre brûlée et de la pierre ponce impalpable, puis l'appliquer sur le bois en se servant d'un chiffon de laine humecté avec de l'huile de lin, frotter ainsi avec des chiffons de coton bien souples. Plus on frottera plus le résultat sera satisfaisant.

Ce vernissage doit être renouvelé de temps en temps.

**Vernissage au charbon.** — Lorsqu'on doit vernir des objets en bois dur, serré, à grain fin, on peut leur donner l'aspect de l'ébène en procédant ainsi :

On passe d'abord une couche de dissolution de camphre puis une couche de dissolution de noix de galle et de sulfate de fer. Ces matières ont pour effet de donner au bois une teinte noire durable.

Lorsque cet enduit est bien sec, on frotte la surface de l'objet avec une brosse dure en tampico ou en chiendent, puis avec du charbon de bois léger et friable comme du fusain. Il faut avoir soin de ne pas employer du charbon à grain afin de ne pas rayer les surfaces. Les bosses et les plats sont frottés avec du charbon en poudre, à l'aide d'un tampon d'étoffe ou d'un morceau de bois tendre.

Après avoir passé une couche de charbon, on frotte avec un tampon imbibé d'huile de lin et d'essence de térébenthine. On recommence ainsi plusieurs fois en passant successivement une couche de charbon et une couche d'huile et d'essence jusqu'à ce que le résultat désiré soit atteint.

N. CH.

#### ERRATA

Le lecteur est prié de rétablir l'ordre d'impression comme suit : pages 192-193-194 (juillet 1905).

1° La partie commençant : page 192, 2° colonne, ligne 31 et finissant page 193, 1° colonne, ligne 32, doit être intercalée : page 194, 4° colonne, entre la 17° et 18° ligne en commençant par le bas.

2° La partie commençant : page 193, 4° colonne, ligne 33 et finissant page 193, 2° colonne, ligne 30, doit être intercalée page 194, 2° colonne, entre la 33° et 34° ligne.

3° La partie commençant : page 193, 2° colonne, ligne 31 et finissant page 194, 1° colonne, ligne 8, doit être intercalée page 192, 2° colonne, entre la 30° et 31° ligne.

E. THEULIER.



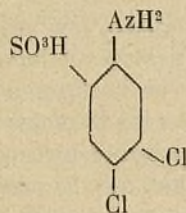
## DEUXIÈME PARTIE

## BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE (1)

## 353.447. — Procédé de fabrication d'un nouvel acide sulfonique de la 3. 4-bi chloroaniline.

Société dite : ACTIEN-GESELLSCHAFT für ANILIN-FABRIKATION

Jusqu'ici on a préparé des acides sulfoniques de la bichloro-aniline en faisant réagir du chlore sur l'acide aniline-m-sulfonique. Or, d'après le procédé qui fait l'objet de la présente invention, on obtient, en bon rendement et en réaction très nette, un nouvel acide sulfonique de la bichloro-aniline par la sulfonation de la 3. 4-bichloro-aniline, le nouvel acide a vraisemblablement la constitution suivante :



et il est caractérisé nettement par sa faible solubilité dans l'eau et par les qualités physiques de ses différents sels.

L'exemple suivant fera clairement comprendre l'invention :

On fait chauffer à environ 215° un mélange de 162 parties de 3. 4-bichloro-aniline et de 105 parties d'acide sulfurique concentré (66° Bé), en se servant de préférence d'un appareil dans le genre de celui employé dans la fabrication de l'acide sulfanilique. La réaction est finie si un échantillon est complètement soluble dans une solution aqueuse de carbonate de soude. On recueille le produit de la réaction en dissolvant la masse dans le carbonate de soude et en précipitant l'acide sulfonique par l'addition d'acide chlorhydrique. Le produit ainsi

obtenu est une poudre blanche dont une partie se dissout dans 200 parties d'eau bouillante et dans 4.000 parties d'eau à 20° C. Il se sépare d'une solution aqueuse bouillante sous la forme de petites aiguilles incolores ; en traitant le nouvel acide avec du nitrite de sodium de la manière usuelle, on obtient un diazo-dérivé incolore qui est aussi difficilement soluble dans l'eau. Les sels de ce nouvel acide se distinguent par une excellente disposition à cristalliser. Le sel de sodium se sépare d'une solution aqueuse en grandes lamelles brillantes dont une partie se dissout dans 1,5 parties d'eau bouillante et dans 5 parties d'eau à 20° C. Le sel de potassium forme des cristaux très beaux et une partie de ce sel se dissout dans 2 1/2 parties d'eau bouillante et dans 25 parties d'eau à 20° C. Le sel de cuivre a la nuance jaune verdâtre et se dissout dans 120 parties d'eau à 20° ; le sel de barium se dissout dans 50 parties et le sel de zinc dans 30 parties d'eau à 20°.

Le nouvel acide sulfonique sert comme point de départ dans la fabrication de matières colorantes et de produits intermédiaires correspondants.

## 353.373. — Procédé d'émaillage sans cuisson

Pat M. CHARLES-MARIE CHAMPIGNEULLE

La présente invention a pour objet un procédé d'émaillage sans cuisson, basé sur l'emploi d'une pâte vitreuse particulière qui, appliquée à chaud sur un fond quelconque, se durcit en refroidissant et prend l'aspect de vrais émaux cuits au four.

Ce produit peut être obtenu de la manière suivante :

On prépare d'abord une sorte de verre soluble convenable, en mélangeant par exemple :

Quartz. . . . .	70 parties.
Chaux. . . . .	15
Charbon. . . . .	5
Soude ou potasse . . . .	10

(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.



Ce mélange est convenablement fondu et le silicate de soude ainsi obtenu est traité ensuite par l'ébullition en vase clos.

La solution est alors additionnée de 5 p. 100 environ de sulfate de chaux, qui détermine dans le produit une précipitation ayant pour effet d'éviter ultérieurement toutes efflorescences de soude ou de potasse nuisibles à l'aspect de l'émaillage.

Le sirop décanté prend la consistance d'une pâte. Pour employer celle-ci on la chauffe à 75° environ, et on l'applique sur les objets à décorer; une seconde décantation a lieu dans la couche vitreuse, et celle-ci prend alors une translucidité inaltérable.

La pâte ainsi obtenue est inaltérable à l'air; elle se solidifie par l'action du temps sans présenter à sa surface aucune gerçure; elle adhère parfaitement à toutes sortes de matières et fait corps avec elles; il ne se forme jamais de voile ni de dépôt à sa surface; celle-ci est naturellement lisse et très brillante, sans ponçage, ni vernissage, ni autre préparation analogue; dans le cas où l'on applique des vernis sur cette pâte, elle n'exerce sur eux aucune action chimique nuisible; cette pâte est en outre ignifuge; elle peut être moulée de façon à présenter toutes formes et tous reliefs désirés; on peut la colorer en toutes nuances, soit dans sa masse, soit superficiellement. Les couleurs sont rendues fixes au moyen des tannates de gélatine et de l'alun.

A l'aide de cette pâte vitreuse, on peut obtenir d'une façon simple et économique des marqueteries colorées ou non, opaques ou transparentes.

Dans ce but, on procède, par exemple, de la manière suivante:

On découpe à jour dans un feuillet de bois de placage le dessin voulu, comme on le fait pour les marqueteries usuelles. On plaque ce feuillet sur un support en bois ou autre matière quelconque par tout procédé approprié. Enfin, on remplit les vides avec la pâte, préalablement chauffée au moins à 75° centigrades, et on laisse sécher.

On obtient ainsi, par cette unique opération, un émaillage qui prend naturellement un aspect poli et brillant, de sorte que le prix de revient en est relativement bas et la fabrication très simple.

On peut appliquer le présent procédé à l'imitation d'incrustations de nacre, d'ivoire, d'écaille, de verre, de métaux, etc. On peut aussi utiliser la pâte vitreuse comme les couleurs, vernis et mastics ordinaires pour l'obtention d'enduits, de revêtements, de peintures décoratives, etc.

Lorsqu'on désire obtenir des effets de transluci-

dité, il suffit de poser la pâte sur un lit de mica en paillettes ou sur une première couche de pâte opalinisée.

### 353.299. — **Nouvel explosif**

PAR M. PAUL DE GOLOVINE

L'objet de la présente invention est un nouvel explosif applicable aux armes à feu de tout genre, et particulièrement aux travaux de mines et de carrières.

Cet explosif est composé de matières toutes différentes de celles employées à la fabrication des explosifs connus jusqu'à ce jour, et cette composition lui donne des propriétés que l'on ne peut trouver dans les poudres usuellement employées et qui seront exposées au cours de la présente description.

L'explosif est composé comme suit:

1° Chlorate de potasse . . . . .	39 gr.
2° Borate de potasse (jaune) . . .	18
3° Chlorhydrate d'ammoniaque . .	2
4° Coke ou charbon de bois. . . .	2
5° Glycérine ou pétrole raffiné. .	2
Total. . . . .	63

Ces différentes matières sont préalablement pulvérisées finement, passées au tamis de soie et simplement mélangées de la façon suivante: on mélange d'abord le chlorate de potasse avec le coke ou le charbon de bois pour obtenir un mélange absolument intime; il faut que la masse grise qui en résulte soit absolument homogène dans toutes ses parties; on ajoute à la masse le chlorhydrate d'ammoniaque, on mélange de nouveau intimement; on verse ensuite sur la poudre obtenue le borate de potasse, et après trituration parfaite, on y ajoute enfin la glycérine ou le pétrole raffiné; après avoir, à nouveau, par agitation ou brassage de la masse, rendu celle-ci homogène, le produit est obtenu; il est prêt à l'usage et n'a besoin d'aucune manipulation subséquente.

Ce produit présente les avantages suivants:

a. Il est 5 fois 1/2 plus fort que la poudre ordinaire, et un peu plus fort que la dynamite;

b. Dans sa déflagration, il ne dégage pas les gaz corrosifs qui, avec l'emploi des poudres usuelles, détériorent le métal des armes à feu;

c. Il est absolument exempt de tout dégagement de gaz délétères, ce qui est un avantage capital pour son application aux travaux de mines, minières et carrières;

d. Les produits dont il se compose étant d'un



coût peu élevé, le prix de revient sera beaucoup moindre que celui des poudres usuelles, étant donné, d'autre part, que la fabrication ne comporte pas d'appareils spéciaux et est d'une grande facilité;

e. Il peut subir le choc du marteau sur l'enclume, sans qu'il y ait déflagration; il ne s'enflamme que par le feu; il en résulte l'avantage considérable qu'il peut être transporté facilement et sans danger, sans devoir prendre les précautions infinies et souvent inefficaces nécessitées par le transport des poudres usuelles;

f. Enfin l'humidité ne le met pas hors de service.

Pour les qualités ordinaires, il n'est pas nécessaire que les matières soient passées au tamis de soie, pourvu qu'elles soient en petits grains uniformes.

On peut remplacer partiellement le chlorate de potasse par du chlorate de calcium ou de magnésie, et l'on peut aussi remplacer partiellement le borate de potasse par le nitrate de soude.

### 352.350. — Procédé pour teindre le cuir

Société dite : ACTIEN-GESELLSCHAFT FÜR ANILIN-FABRIKATION

On a trouvé que certains dérivés de la diphenylamine, aisément oxydables, se prêtent, de préférence, pour teindre le cuir en des nuances gris bleu à gris noir ou bleu noir; parmi ces dérivés, les mieux appropriés sont ceux qui sont obtenus par la condensation de l'acide p-nitro-chlorobenzène-sulfonique ( $\text{Cl} : \text{AzO}^2 : \text{SO}^2\text{H} + 1 : 4 : 6$ ) avec la m-phénylènediamine, la m-toluylènediamine ou la chloro-m-phénylènediamine et par une réduction subséquente du nitro-dérivé. Pour mettre l'invention en pratique, on traite le cuir, d'une manière appropriée, avec la solution aqueuse d'un sel alcalin des susdits dérivés de la phénylènediamine, en ajoutant un agent oxydant, comme, par exemple, le peroxyde d'hydrogène, un sel alcalin de l'acide chromique, des sels de fer, etc. On obtient, de cette manière, spécialement dans le cas de cuir chromé, une peau d'une nuance bleu noir ou noir jais, qui possède un toucher souple et doux et un grain serré; en outre, le cuir est pénétré dans toute son épaisseur et sa tranche est encore plus bleutée que dans le cas de l'emploi du campêche. Enfin, on a, dans chaque cas, la possibilité de varier encore un peu la nuance de la peau par l'addition d'une matière colorante appropriée. L'application d'un tel colorant peut se

faire en même temps avec le traitement au dérivé de diphenylamine avec l'addition d'un agent oxydant (voir l'exemple 2) ou bien on peut effectuer d'abord ce traitement et ensuite appliquer le colorant dans une seconde opération (voir l'exemple 1).

Les exemples suivants feront clairement comprendre l'invention.

I. On prépare d'abord les solutions suivantes:

10 parties du sel de sodium de l'acide p-méthyl-m-amido-p'-amido-diphenylamine-o'-sulfonique sont dissoutes à tiède dans une quantité correspondante d'eau; d'autre part, on dissout 8 à 10 parties d'ammonium sulfurique et 4 à 6 parties de bichromate de sodium dans les quantités nécessaires d'eau et l'on mélange ces deux solutions.

Les quantités données ci-dessus des trois ingrédients sont celles nécessaires approximativement par peau; en outre, ces quantités varient évidemment selon la nature de la peau à teindre, parce que les peaux d'origines diverses exigent plus ou moins de matière colorante et d'agent oxydant.

Pour effectuer le procédé de teindre, on porte les peaux dans le tambour et l'on ajoute de l'eau à 50° C., à raison de un litre et demi par peau. On met alors le tambour en mouvement et on fait couler par l'axe creux la solution de l'acide p-méthyl-m-amido-p'-amido-diphenylamine-o'-sulfonique, préparée comme ci-dessus et en prenant 10 parties de cette solution par peau. On fait tourner pendant environ un quart d'heure; on y ajoute alors par l'axe creux les solutions mixtes mentionnées ci-dessus d'ammonium sulfurique et de bichromate de sodium, dont les quantités indiquées sont celles nécessaires à peu près par peau.

Après avoir fait tourner encore une demi-heure ou trois quarts d'heure, le cuir est bien pénétré. On met les peaux, sans les rincer, sur un chevalet où elles restent trois à quatre heures; on les graisse alors dans le tambour tournant avec une graisse neutre; on les travaille bien à la machine et on les finit avec une solution à 10 : 1000 d'une matière colorante appropriée, comme par exemple un colorant bleu ou violet teignant directement le coton, en étendant cette solution à la brosse.

II. On peut aussi faire la préparation et le finissage simultanément dans le tambour. Dans ce cas, il faut préparer d'abord les peaux dans le tambour au dérivé de la diphenylamine et à l'agent oxydant comme il est décrit ci-dessus. Les peaux étant bien pénétrées au bout d'une demi-heure ou trois quarts d'heure (voir l'exemple I), sans retirer les peaux du



tambour, on y ajoute une solution d'une matière colorante (teignant directement le coton) bleu ou violette dont la quantité est à peu près 10 à 12 parties par peau, et l'on fait tourner encore une demi-heure. Il faut alors mettre les peaux trois ou quatre heures sur le chevalet, graisser avec une graisse neutre, travailler à la machine et faire sécher.

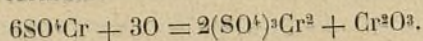
On obtient, dans les deux cas, une peau d'une nuance noir bleu ou noir jais, d'un grain serré et d'un toucher souple et dont la tranche est encore plus bleutée qu'avec le campêche.

Au lieu de l'acide p-méthyl-m-amido-p'-amidodiphénylamine-o'-sulfonique, on peut aussi se servir de l'acide m-amido-p'-amido-diphénylamine-o'-sulfonique ou du dérivé chloré de ce dernier acide, le mode opératoire pour le reste étant donné par les deux exemples précédents.

**353.418. — Application nouvelle en tannerie des sels de protoxyde de chrome pour obtenir un dépôt tannant de sesquioxyde de chrome sur la fibre de la peau.**

Par M. RODOLPHE BERTHON.

Toute solution neutre de sels de protoxyde de chrome s'oxyde au contact de l'air en donnant un sel neutre sesquioxyde et du sesquioxyde de chrome, suivant la formule :



Si les conditions requises pour que le dépôt du sesquioxyde de chrome libre se produise ne sont pas remplies, ce dernier reste combiné au sel neutre en donnant un sel basique de chrome; mais pour peu que la solution se trouve au contact de fibres cutanées, l'affinité du sesquioxyde de chrome pour les tissus animaux l'emportant, ce produit se déposera en entier, laissant à nouveau une liqueur absolument neutre.

On conçoit que si l'oxydation du bain de protoxyde de chrome se produit au contact de peaux ou autres tissus à tanner, la solution tannante reste durant toute l'opération rigoureusement neutre, condition essentielle pour obtenir un cuir de longue conservation.

Le procédé suivant a donc été institué pour l'emploi en tannerie des sels de protoxyde de chrome, procédé qui affecte deux formes suivant que l'on produit le sel de protoxyde de chrome par la méthode chimique ou par la méthode électrique.

**1<sup>o</sup> Méthode chimique.** — On fait circuler lentement

une solution à 40 p. 100 d'alun de chrome additionné de son poids de sel marin au travers d'un récipient hermétique rempli de grenaille de zinc; de là le liquide passe dans les cuves où plongent les peaux, puis est repris par la pompe, renvoyé sur la grenaille de zinc, et ainsi de suite jusqu'à épuisement de la solution.

**2<sup>o</sup> Méthode électrique.** — Cette méthode permettant l'enrichissement indéfini de la solution en sel de chrome au fur et à mesure de l'épuisement, il faut d'abord obtenir le chlorure de chrome pur de tous autres sels. On arrive à ce résultat soit en précipitant l'alun de chrome par le chlorure de baryum et opérant par cristallisation fractionnée, soit en réduisant l'acide chromique par la glucose en présence d'acide chlorhydrique, soit en reprenant par ce dernier acide l'hydrate chromique fraîchement précipité. Quoi qu'il en soit, aussitôt obtenue la solution pure à 5 p. 100 de chlorure chromique est soumise à l'électrolyse sous faible voltage et au travers de vases poreux pour permettre le dégagement du chlore qui se libère. Une pompe prend alors le liquide de l'électrolyseur pour le conduire aux cuves de tannage et le ramener ensuite à l'électrolyseur. La seule main-d'œuvre relative à ce procédé se réduit à entretenir la richesse du bain en sel de chrome par l'addition judicieuse de solutions concentrées.

Une fois saturées d'oxyde de chrome, les peaux sont simplement purgées au foulon de tout sel soluble rémanent, puis corroyées comme de coutume.

Ce procédé permet une économie sensible de main-d'œuvre sur les autres procédés au chrome, ainsi qu'une économie de sels de chrome, par ce fait qu'il ne se produit jamais de boues ou de lies au fond des cuves.

Enfin, opérant à froid et en liqueur neutre, la qualité des cuirs est sensiblement supérieure.

**353.481. — Liquide pour l'imprégnation du bois.**

Par KARL HEINRICH WOLMAN.

La protection du bois contre la pourriture a été déjà réalisée par les moyens les plus variés; ces moyens se divisent en deux groupes principaux. On emploie soit des substances organiques antiseptiques, comme le goudron ou la créosote, soit des dissolutions de certains sels métalliques antiputrides. L'emploi des premiers procédés du premier groupe présente l'inconvénient que l'inflammabilité du bois se trouve encore accrue par le badigeonnage ou par



l'imprégnation, tandis que le second groupe de procédés, ou bien n'offre pas une protection antiseptique suffisante, ou bien entraîne par une action accessoire involontaire, une destruction du bois, par une autre voie que celle de la pourriture.

Parmi les sels de métaux lourds que l'on a employés pour l'imprégnation du bois, le sulfate de fer, le sulfate de cuivre et le chlorure de zinc jouent un grand rôle; parmi les sels de métaux légers, le sulfate d'aluminium, l'alun et les sels de Stassfurt, en particulier la kainite et la kiésérite sont très employés.

Les sels de métaux lourds ont surtout une action antiseptique, tandis que les sels de métaux légers diminuent l'inflammabilité; pour ces raisons on a fait souvent usage de mélanges de ces deux genres de sels.

A cause de leur tendance à se transformer en sels basiques et en acides, les sels de ce genre mettent en liberté, par suite de leur action sur le bois, de l'acide libre. Cet acide agit d'une façon excessivement nuisible sur le bois et amène souvent en peu de mois une destruction dont l'action ne le cède en rien à celle d'une pourriture complète.

Pour ce qui est du sulfate d'aluminium, on a déjà procédé par addition à la solution de ce sel d'autant de soude qu'il est possible de le faire, sans produire un précipité permanent. Mais d'une part ce procédé n'est pas susceptible d'une application généralisée, parce que beaucoup des sels dont il est question sont décomposés par la soude en carbonates insolubles, et d'autre part, on ne peut ajouter à une solution de sulfate d'aluminium une aussi grande quantité de soude qu'on le désire sans produire un précipité.

L'objet de la présente invention consiste en un procédé pour l'obtention d'un liquide pour l'imprégnation du bois, au moyen duquel il est possible d'éviter d'une façon générale la formation d'un acide fort dans le bois imprégné. Le procédé est basé sur l'addition, au liquide d'imprégnation, du sel d'un acide organique, par exemple d'acétate ou de formiate d'ammoniaque.

La décomposition des sels basiques dans le bois ne met alors pas en liberté l'acide minéral, mais l'acide organique, par exemple l'acide acétique ou l'acide formique, dont l'action sur le bois est nulle et qui de plus, lorsqu'il s'agit d'un acide volatil, comme dans le cas de l'acide acétique ou de l'acide formique, s'évapore facilement hors du bois.

Comme on n'a pas à craindre l'action de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou autre, l'emploi d'une

dissolution de ce genre présente encore l'avantage de permettre l'emploi de solutions plus concentrées qu'on ne les employait autrefois, ce qui augmente la protection contre la pourriture; en outre, les réipients sont protégés pendant l'imprégnation contre la corrosion par l'acide sulfurique libre.

Il n'est même pas nécessaire pour préparer la solution d'employer des sels d'acides organiques à l'état de pureté; on peut partir de l'acide pyrolique brut et fabriquer le sel d'ammoniaque par l'addition d'ammoniaque brut.

### 353.480. — Procédé pour fabriquer simultanément du sulfure de zinc et des hydrates alcalins ou alcalino-terreux.

PAR HENRY WILLIAM DE STUCKLÉ.

La présente invention a pour objet un procédé pour la fabrication simultanée de sulfure de zinc et d'hydrates alcalins et elle consiste à traiter le zinc, en présence d'hydrates alcalins, par un sulfure alcalin. On obtient ainsi l'avantage que le sulfure de zinc qui se forme simultanément avec les hydrates alcalins, sera dans un état de division extrême et de pureté impossible à atteindre jusqu'ici.

La cause par suite de laquelle le sulfure de zinc se forme à l'état de division extrême, doit être cherchée dans le dégagement d'hydrogène qui exerce un effet mécanique sur le sulfure de zinc formé.

Afin de ne pas interrompre, en vue de cette action de l'hydrogène, le dégagement de celui-ci, on traite d'abord du zinc en excès par un hydrate alcalin, puis on ajoute un sulfure alcalin, de sorte que l'hydrate alcalin formé parallèlement au sulfure alcalin pourra réagir sur le zinc en excès.

L'état de pureté plus grande du sulfure de zinc doit être attribué au fait qu'on évite un excès de sulfure alcalin et que celui-ci n'est introduit dans une dissolution de zincate alcalin en présence de zinc, qu'en quantité telle que la solution de réaction restera virtuellement exempte de sulfure alcalin non décomposé.

Pour obtenir simultanément par exemple, de la soude caustique et du sulfure de zinc, on fera bouillir, dans un récipient métallique hermétiquement clos, du zinc granulé, dans un excès de soude caustique, avec addition facultative de limaille ou de copeaux de fer pour faciliter le dégagement d'hydrogène. Le récipient métallique pourvu d'un système d'agitateurs peut être chauffé par un serpentín à vapeur, et est raccordé à un tuyau pour l'évacuation



de l'hydrogène, de sorte que d'après la quantité d'hydrogène qui se dégage, on pourra juger de l'allure de la réaction et régler la quantité de sulfure alcalin à ajouter à la solution de réaction. On commence à ajouter la solution de sulfure alcalin dès que le zinc a été dissous en quantité voulue.

Quand la réaction est terminée, on laisse s'écouler, non pas tout le contenu du récipient, mais seulement les  $\frac{4}{5}$  à peu près. Le reliquat empêche une interruption de la continuité, car il suffira, pour que la réaction se poursuive, d'ajouter du sulfure alcalin et du zinc.

Au lieu d'un hydrate alcalin et de sulfure alcalin, on pourrait aussi faire réagir l'une sur l'autre les combinaisons alcalino-terreuses correspondantes. Le sulfure de zinc ainsi obtenu tout en présentant le même état de division extrême, sera cependant moins pur; l'hydrate de baryte par exemple, qui est difficilement soluble, continuera en effet à contaminer le sulfure obtenu dans ces conditions.

Le procédé ci-dessus décrit donne un sulfure de zinc très pur, blanc et à l'état de division extrême, extraordinairement doux au toucher et, par conséquent, s'étalant mieux que le produit fabriqué jusqu'ici.

Au point de vue de la fabrication en grand, le procédé présente l'avantage que l'hydrate alcalin nécessaire pour mettre l'opération en marche, se forme au cours de celle-ci, ce qui permet d'établir facilement la continuité en présence d'un excès de zinc. Les solutions alcalines caustiques obtenues simultanément avec le sulfure de zinc présentent l'avantage d'être très pures et à titre très élevé.

### 353.548. — Procédé pour la production de combinaisons d'azote et d'oxygène par voie électrique.

Par SOCIÉTÉ WESTDEUTSCHE THOMAS  
PROSPHAT-WERKE.

Dans les essais qui ont été faits jusqu'à présent pour combiner l'azote de l'air à l'oxygène en employant l'électricité, on n'a pu encore trancher définitivement la question sur le point de savoir si l'on est en présence d'un procédé purement thermique ou d'un procédé électrique.

Tandis que Muthmann et Hofer, dans leur « Traité sur la combustion de l'azote et sa transformation en oxyde d'azote dans la flamme électrique. » (Rapports de la Société allemande de chimie, 36<sup>e</sup>

année, page 438, et suiv.), admettent que la combinaison de l'azote avec l'oxygène repose sur une action purement thermique; V. Lepel, dans un traité paru plus tard « Relations entre l'arc électrique, la température et le rendement en oxydes d'azote en partant de l'air et au moyen des décharges électriques. » (Rapports de la Société allemande de chimie, 37<sup>e</sup> année, 4<sup>e</sup> cahier), cite quelques arguments qui, suivant lui, démontrent que la formation d'oxyde d'azote ne doit pas être uniquement considérée comme une conséquence de l'action de la chaleur.

Le point de savoir s'il y a ici en jeu des actions thermiques ou électriques ou encore une combinaison de ces deux actions, ne saurait être décidé d'après les procédés suivant lesquels les essais ont été faits jusqu'à présent. Or cette question est extrêmement importante, parce que de sa solution résultera la forme d'exécution la plus favorable pour réaliser techniquement la combinaison de l'azote et de l'oxygène. C'est donc sur la base des considérations scientifiques suivantes que le présent procédé a été élaboré.

Dans ce procédé on est parti de la considération qu'un grand nombre de propriétés physiques changent complètement suivant qu'on considère des solutions étendues ou des solutions de plus haute concentration. Des électrolyses de solutions fortement étendues donnent comme l'on sait, d'autres résultats que quand on part des solutions concentrées. Or les relations physiques entre les solutions et les gaz ont été expliquées par Van't Hoff, et ces travaux suggéraient l'idée de faire dans les gaz ce que l'on faisait dans les liquides par variation de la concentration. Pour modifier la concentration et la pression des gaz on a plusieurs moyens à sa disposition. En considération des buts visés dans le présent problème, on a traité les gaz à l'électricité et cela à une pression moindre que la pression atmosphérique.

Il en est résulté que, quand la pression diminuait de plus en plus, la quantité des combinaisons d'azote et d'oxygène formées augmentait, car en raison de la diminution du pouvoir diathermane corrélative de la diminution de la pression le détournement de chaleur de la décharge électrique devient moins important. Il semble donc à première vue qu'il y a là une contradiction avec les expériences publiées par Muthmann et Hofer à la page 475 de leur traité mentionné ci-dessus qui fixaient que le rendement augmente avec la pression. Cette contradiction n'est qu'apparente; car d'une part en effet il n'est pas



impossible que le rendement croisse, à partir de la pression atmosphérique prise comme zéro, aussi bien pour les pressions supérieures que pour les pressions inférieures; d'autre part il faudrait encore déterminer, si les auteurs cités ont, dans leurs essais, amené à la flamme le maximum d'air qui est nécessaire pour la transformer en oxyde d'azote dans les proportions données et pour la fréquence donnée.

Abstraction faite de l'augmentation de rendement, le travail à une pression réduite présente encore l'avantage qu'il permet non seulement la préparation de l'acide azotique, mais encore celle de ses différents sels, ainsi que l'oxydation de l'acide azoteux qui a pu être formé, par des mesures complètement égales.

Pendant l'opération, la pression est diminuée à l'aide d'une pompe à air aussi bien dans la chambre de décharge que dans tous les récipients d'absorption contigus à cette chambre. Quand les récipients d'absorption sont remplis d'eau on obtient de l'acide azotique. Si on les remplit avec de la lessive de soude ou de l'eau de chaux, on obtient de l'azotate de soude ou de l'azotate de calcium. Ces simples mesures du remplissage avec des bases différentes sont d'ailleurs toutes naturelles et ne constituent pas une invention. De grandes difficultés se produisent cependant quand pour la préparation des sels, on prend au lieu d'une lessive de soude ou d'eau de chaux, par exemple du chlorure de sodium ou d'autres sels, qui pendant leur décomposition par les combinaisons d'azote et d'oxygène formées, dégagent des gaz tels que l'acide chlorhydrique ou de l'oxyde de carbone. Ces gaz remplissent l'espace situé au-dessus du liquide dans les récipients d'absorption et font cesser la basse pression régnante dans les récipients d'absorption ou dans la chambre de décharge.

Il était par suite nécessaire d'exécuter le procédé de telle sorte que pendant le dégagement des gaz il subsiste toujours une basse pression.

Dans ce but, derrière les récipients de décomposition, avec les solutions de sel on place un ou plusieurs récipients dans lesquels est également maintenue une basse pression, et qui sont remplis avec des liquides qui absorbent avidement et rapidement les gaz agissant contre la basse pression. Grâce à cette absorption complète et rapide la basse pression dans l'espace de décharge ainsi que dans les récipients de décomposition pour les sels est non seulement maintenue, mais même accrue par la présence de quantités de liquide suffisantes.

Si on laisse par exemple agir les combinaisons d'oxygène et d'azote formées sur une solution de sel marin et si entre le récipient dans lequel se trouve cette solution et la pompe à air on dispose un récipient avec de l'eau ou avec un lait de chaux, dans lequel règne également le vide, les vapeurs d'acide chlorhydrique formées seront absorbées avidement avec une grande vitesse et un bruit de tambour, et le vide croît aussi bien dans l'espace de décharge que dans les récipients à solution. Avec cet accroissement du vide augmente aussi le rendement, comme il a été déjà mentionné.

Le travail dans le vide présente outre les avantages cités, un autre avantage consistant en ce que l'acide azoteux formé se laisse facilement oxyder. Quand on veut éviter un retour du liquide et le mélange de liquide qui en résulte dans les différents récipients, on pourra suspendre le vide à la fin de la réaction en faisant arriver après l'arrêt du courant, de l'air dans la direction de la chambre de décharge à la pompe à air. Dans les récipients dans lesquels les décompositions sont encore partiellement en marche, il est alors conduit une quantité d'air frais non décomposé telle qu'il se produit une oxydation de l'acide azoteux en acide azotique.

**353.708. — Procédé pour la préparation des acides dénommés ichthyolsulfoniques obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur des huiles minérales contenant du soufre chimiquement lié et la séparation de ces acides d'avec l'acide sulfurique, chlorhydrique et les sels organiques.**

SOCIÉTÉ ANONYME DE LA THYOLÉINE.

La présente invention a pour but de préparer à l'état de pureté des acides dénommés acides ichthyolsulfoniques et de sulfones qui les accompagnent, en séparant ces corps des acides inorganiques et des sels de la même nature qui se produisent pendant la sulfonation.

L'huile minérale dont on se sert, se trouve dans des pierres schisteuses de l'étage de formation kiméridgienne, elle contient environ 10. p. 100 de soufre chimiquement lié. Cette huile est soluble dans l'alcool, l'éther sulfurique, le chloroforme; elle est insoluble dans l'eau.

Pour la rendre soluble dans ce dernier dissolvant, on la traite par l'acide sulfurique, puis on neutralise par de l'ammoniaque ou de la soude caustique les



acides obtenus par ce traitement. Comme ces acides sont toujours chargés d'une certaine quantité d'acides minéraux, du fait de la sulfonation, on retrouvera dans le produit neutralisé une quantité notable de sels inorganiques qui viendront souiller le produit neutralisé et diminueront d'une façon appréciable sa solubilité.

Les procédés de purification jusqu'ici connus des produits neutralisés ne donnent pas de résultats satisfaisants. L'un d'entre eux consiste par exemple à traiter ces produits neutralisés au moyen d'un mélange de chloroforme et d'alcool qui dissout surtout les sels des acides ichthyolsulfoniques tout en dissolvant encore de notables quantités de sels inorganiques comme par exemple le chlorhydrate d'ammoniaque, lequel est très soluble dans l'alcool.

Le procédé qui fait l'objet de la présente invention consiste à épurer les produits de sulfonation *avant* leur neutralisation. On sulfone l'huile d'ichthylol suivant les procédés en usage, on la traite avec de l'eau salée, décante, puis on lave avec de l'éther de pétrole pour enlever l'huile non transformée; on décante à nouveau et l'on dissout le produit décanté dans de l'éther sulfurique, le benzène, etc., et on laisse décanter une troisième fois. Il se forme rapidement deux couches, l'une aqueuse, saline et l'autre superposée, contenant le produit sulfoné dissous dans l'éther, le benzène, etc. Il ne reste plus qu'à évaporer l'éther, le benzène, etc., pour avoir des acides ichthyolsulfoniques libres; si l'on veut avoir le produit neutralisé, on ajoute de l'ammoniaque ou de la soude dans la cornue, jusqu'à ce que la coloration soit devenue rouge brun. En opérant de cette façon on arrive à obtenir un produit exempt de sels.

Exemple :

On traite 10 kilogrammes d'acide ichthyolsulfonique brut (contenant des sels minéraux et des acides inorganiques) avec 15 kilogrammes d'éther sulfurique dans un appareil à extraction muni d'agitateur, puis on verse ce mélange dans un décanteur muni d'un niveau d'eau. Au bout de quelque temps, il se forme deux couches; on jette la couche inférieure composée d'eau, de sel et d'acide. Il reste dans le décanteur la dissolution étherique des acides sulfoniques. On ajoute à cette dissolution 800 grammes d'ammoniaque et 1 1/2 litre d'eau distillée, on verse ce liquide dans une cornue et l'on distille l'éther en faisant passer vers la fin de la distillation des vapeurs d'eau dans le liquide pour enlever l'excès d'ammoniaque jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque et de l'éther ait disparu. On opère

d'une façon identique avec le benzène, le toluène, etc. Si l'on a pour but d'obtenir les acides libres, la façon de procéder est la même, on se borne à supprimer la neutralisation par l'ammoniaque. Les produits sulfonés acides constituent une masse jaune noire, goudronneuse, très soluble dans l'eau, cette solution a une couleur gris jaune à noire suivant les concentrations. Les alcalis font virer cette teinte au brun rouge. A l'état sec le chloroforme, l'éther, le toluène, le xylène et l'alcool amylique dissolvent ces produits sulfonés qui sont peu solubles dans l'alcool et l'acétone.

### 353.919. — Procédé de préparation du camphre en partant de l'iso-bornéol ou du bornéol.

Société : CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN.

On a trouvé que l'on peut préparer le camphre par oxydation de l'iso-bornéol au moyen d'oxygène ou d'air en employant ou non des substances de contact ou substances catalytiques. Or on ne pouvait pas prévoir que tous les corps oxydants permettraient d'atteindre le but voulu. En effet, lorsque l'on fait agir par exemple de la pyrolusite et de l'acide sulfurique sur de l'iso-bornéol, il se forme principalement des aldéhydes; par contre, en oxydant au moyen d'air ou d'oxygène, il ne se produit ni aldéhyde ni autre cétone et l'oxydation a donc lieu très facilement d'une manière surprenante. En outre, l'emploi d'un oxydant aussi peu coûteux que l'oxygène ou l'air présente par rapport aux autres oxydants, des avantages techniques importants.

On peut par exemple procéder comme suit :

1° On chauffe 1 kilogramme d'iso-bornéol à environ 160° et on le transforme en vapeur en faisant passer lentement 300 litres d'oxygène en tout. Ce mélange de vapeurs est amené sur des hélices en un tissu ou toile métallique de cuivre et cela à une température d'environ 180°, de manière à le maintenir à cette température pendant 3 heures. Après son passage le mélange de vapeurs est refroidi et il se dépose un produit de sublimation, qui contient 20 p. 100 de camphre en outre de l'iso-bornéol non transformé, lequel peut être récupéré au cours de la fabrication. Il ne se produit pas d'autres cétones ou aldéhydes et il ne se forme que de petites quantités d'acide carbonique (environ 1 p. 100 de la matière première).

2° On chauffe 1 kilogramme d'iso-bornéol à environ 170° et on le transforme en vapeur par un cou-



rant d'air d'environ 300 litres. Ce courant d'air est amené à 175-177° sur du cuivre, de manière que les différentes parties du mélange de vapeur restent pendant environ 3 heures au contact du cuivre chauffé. Le produit de sublimation refroidi contient environ 6 p. 100 de camphre en outre de l'iso-bornéol non transformé, lequel peut être récupéré au cours de la fabrication.

3° On chauffe 1 kilogramme d'iso-bornéol à environ 180° et on le volatilise en faisant passer un courant de 250 litres d'oxygène. Les vapeurs sont alors conduites à travers un tube en verre chauffé à environ 180°, qui est rempli de tessons d'argile jouant le rôle de masse indifférente. Dans cette opération il se produit un mélange de camphre, de camphène et d'iso-bornéol.

En oxydant le bornéol au moyen d'oxygène ou d'air, on a trouvé que l'on peut également le transformer en camphre. On procède par exemple de la manière suivante :

1° On chauffe 1 kilogramme de bornéol à 160° et l'on fait passer sur lui un courant d'oxygène à cette température, puis on amène le mélange de vapeurs à une température de 190° sur des hélices en toile métallique de cuivre tenant lieu de substances de contact ou substances catalytiques, de manière à le maintenir à cette température pendant environ 3 heures. Le produit de sublimation que l'on obtient par refroidissement contient 7 à 8 p. 100 de camphre en outre du bornéol non transformé qui peut resservir.

En employant de l'asbeste de platine (mousse de platine) comme substance de contact le rendement en camphre est un peu plus faible.

2° On fait passer à une température d'environ 195° de la vapeur de bornéol avec un courant d'oxygène d'environ 300 mètres cubes par heure à travers un tube de cuivre qui est rempli de tessons d'argile jouant le rôle de masse indifférente. Après une réaction d'une durée d'environ 8 heures, on obtient un produit de sublimation qui contient 25 p. 100 de camphre environ.

Dans le cas où on emploie l'air pour oxyder le bornéol le rendement en camphre est un peu plus faible.

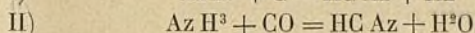
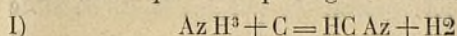
Outre le bornéol non transformé on a toujours trouvé de petites quantités d'acide carbonique et d'eau, mais il n'y a pas d'autres produits secondaires.

### 354.081. — Procédé de fabrication d'acide cyanhydrique.

Par HERMAN C. WOLTERECK.

La présente invention est relative à un procédé de fabrication d'acide cyanhydrique au moyen d'ammoniaque et de charbon ou de monoxyde de carbone. Il est un fait bien connu qu'il se forme de l'acide cyanhydrique quand on fait passer du gaz ammoniac sur du charbon, par exemple sur du charbon de bois ou du coke, chauffé au rouge vif. Il se forme également de l'acide cyanhydrique lorsqu'on fait passer un mélange d'ammoniaque et de monoxyde de carbone sur une substance catalytique telle que l'amiante platinée, ou sur du charbon fortement chauffé. Mais une grande partie de l'ammoniaque est détruite au cours de ces opérations, et ces procédés ne sont donc pas économiques et n'ont aucune valeur commerciale.

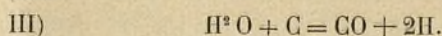
L'inventeur a découvert qu'une addition en mélange d'azote ou d'autres gaz agissant comme diluants, préserve l'ammoniaque de toute décomposition autre que celle qu'exigent les réactions



et qu'on peut introduire de l'air avec l'ammoniaque pour maintenir la température de réaction.

Mais il a été reconnu que l'eau produite parallèlement à l'acide cyanhydrique pendant la deuxième réaction tend fortement à décomposer l'acide cyanhydrique formé.

Il est donc essentiel d'éliminer cette eau aussitôt qu'elle se forme, ce qui peut se faire d'après l'équation :



La même chose s'applique à l'acide carbonique formé à des températures plus basses, qui tend à prévenir la formation d'acide cyanhydrique et à former toute sorte de produits intermédiaires entre le carbonate d'ammoniaque et l'urée. On le réduit à monoxyde de carbone au moyen de carbone incandescent, d'après l'équation :



Pour mettre ce nouveau procédé en œuvre d'une manière pratique, on emploiera un gazogène, tel que celui dont on se sert pour fabriquer ce qu'on appelle le gaz de gazogène. On remplit ce gazogène de charbon de bois et on le met à feu par le bas jusqu'à ce que le charbon dans la partie inférieure du gazogène soit devenu incandescent. L'on introduit



alors de l'ammoniaque avec de l'air en dessous de la grille du gazogène, ou bien, de préférence, l'ammoniaque est introduite un peu au-dessus de la zone la plus chaude; il se formera de l'acide cyanhydrique en grandes quantités. Mais pour bien réussir cette opération, il faut essentiellement que la température du carbone au point où il vient en contact avec l'ammoniaque soit suffisamment élevée pour redécomposer toute l'eau secondaire formée (II) par la réaction (III) ci-dessus donnée, et pour réduire à du monoxyde de carbone (IV) tout acide carbonique formé.

De l'air préalablement chauffé peut être employé avec avantage dans ce procédé, la consommation de carbone étant en effet considérablement réduite en ce cas. Il y a avantage aussi à chauffer le gaz ammoniac avant son introduction dans le four, et à introduire et distribuer l'ammoniaque à travers un certain nombre de petits tubes placés autour de la circonférence du four.

L'acide cyanhydrique produit et contenu dans les gaz quittant le gazogène peut être facilement absorbé, dans des laveurs appropriés, par des solutions alcalines caustiques.

#### 354.409. — Procédé de préparation du chlore et de production simultanée de phosphate soluble dans le citrate.

Par ADOLF CLEMM.

En traitant un phosphate, par exemple du phosphate d'Algérie, des os et autres substances analogues par l'acide chlorhydrique, en séparant la solution formée du résidu et en enlevant l'excès d'acide chlorhydrique qui existe dans tous les cas jusqu'à ce qu'il commence à se former un dépôt et si on soumet alors à l'électrolyse cette solution de phosphate acide avec un chlorure métallique, il se dégage du chlore à l'anode, tandis qu'à la cathode il se produit un dépôt de phosphate avec dégagement d'hydrogène; ce phosphate se dissout facilement et complètement dans une solution d'acide citrique à 2 p. 100. On a ainsi la possibilité de retirer du chlore de l'acide chlorhydrique employé et de transformer simultanément le phosphate et de l'amener dans un état dans lequel il présente une plus-value considérable par rapport au phosphate brut, grâce à sa solubilité dans le citrate et à sa pureté.

Il est évident que la composition du liquide à soumettre à l'électrolyse peut être réalisée d'autre manière encore que celle ci-dessus mentionnée, par

exemple par le mélange d'une solution de phosphate de chaux acide et de chlorure de calcium (ou chlorure de magnésium ou autre ingrédient analogue) dont l'électrolyse donne, ensuite, le même résultat.

Il convient d'utiliser le mode de travail indiqué en premier lieu partout où l'on peut disposer d'acide chlorhydrique d'un prix raisonnable; au contraire, le second mode de travail est notamment avantageux quand on a à sa disposition du chlorure de calcium ou de magnésium constitués par des déchets ou produits secondaires et qu'une solution de phosphate de chaux acide revient moins cher que l'emploi d'acide chlorhydrique, ce qui est par exemple le cas pour l'extraction des phosphates d'un faible degré par leur traitement à l'aide d'acide sulfurique étendu.

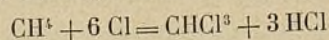
#### 354.291. — Perfectionnement dans les procédés de fabrication du chloroforme, de l'iodoforme, et dans les appareils nécessaires.

Par HERBERT SAMUEL ELWORTHY et DENIS LANCE.

Ce procédé est basé sur le fait bien connu que le méthane et le chlore se combinent sous l'influence d'une lumière vive, telle celle du jour ou de l'arc électrique.

Cette combinaison, la plupart du temps, si on la réalise par les méthodes ordinaires, est fréquemment accompagnée d'une explosion plus ou moins violente.

Afin de vaincre ce défaut, et de réaliser la réaction d'une manière plus complète et avec le meilleur contrôle, on mélange le méthane avec la proportion théorique de chlore, d'accord avec l'équation :



et l'on ajoute à ce mélange une quantité suffisante d'un gaz neutre comme l'azote ou l'acide carbonique, afin de le diluer et d'abaisser la violence de la combinaison au-dessous du point où elle s'effectue avec explosion.

Pour réaliser le procédé commercialement, on peut employer du méthane ( $\text{CH}_4$ ) fabriqué de n'importe quelle manière, mais nous préférons employer celui fabriqué par le procédé décrit dans le brevet anglais n° 12.461 du 31 mai 1902, ou le brevet français n° 335.120 du 30 mai 1903, d'après lesquels on produit le méthane en faisant passer un mélange de gaz à l'eau et d'hydrogène, sur du nickel métallique chauffé.

Le chlore peut également dériver de n'importe



quelle source et notamment de l'industrie électrolytique de la soude.

L'acide carbonique et l'azote peuvent être obtenus d'une manière quelconque convenable.

Ces matières premières ayant été préparées, sont introduites, en quantités mesurées, dans une petite chambre de mélange, et dans des proportions convenables, puis elles sont intimement mélangées.

Elles sont alors passées dans une série de petits tubes de verre à paroi épaisse réunis à la chambre de mélange, de préférence avec des tuyaux en plomb, qui peuvent être remplis avec des rouleaux, serrés fortement, de toile en fils de platine, comme dans les tuyaux du chalumeau oxyhydrique bien connu, afin de prévenir tout retour de flamme dans le mélange.

Les tubes de verre sont exposés à une source convenable de lumière, comme la lumière du jour (soit la lumière directe du soleil, soit la lumière diffuse) ou la lumière de l'arc électrique, ou encore celle bien connue de la lampe à vapeur de mercure Cooper-Heivett.

Si les conditions précédemment décrites sont remplies, la combinaison s'opère tranquillement et régulièrement ; tout danger d'explosion est éliminé, et le maximum de rendement peut être obtenu.

Le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) ainsi formé peut être séparé des autres produits, et des gaz de dilution, soit par réfrigération, soit par lavage au moyen d'un dissolvant approprié, soit de toute autre façon. L'acide chlorhydrique entraîné peut être retenu sur du carbonate de potasse ou de soude, et le chloroforme alors rectifié pour l'emploi.

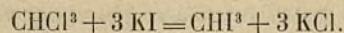
L'acide chlorhydrique restant peut être recueilli en lavant les gaz à la façon habituelle.

Quand aux gaz restants, ils sont retournés à la chambre de mélange pour entrer à nouveau en service.

L'acide chlorhydrique peut, si on le désire, être traité à la façon ordinaire pour récupérer le chlore, qui entre alors en réaction dans le procédé.

Afin de fabriquer de l'iodoforme ( $\text{CHI}_3$ ) en partant du chloroforme, on le mélange, de préférence en solution alcoolique, avec de l'iodure de potassium ou de l'iodure de sodium.

Il se forme de l'iodoforme et un chlorure alcalin, conformément à la réaction.



L'iodoforme fabriqué est filtré, purifié si c'est nécessaire, et, après dessiccation, prêt pour l'usage.

Les appareils requis pour le procédé consistent

simplement en une petite chambre de mélange, de préférence en plomb ou en antimoine, et munie d'un agitateur.

Les gaz sont envoyés dans cette chambre de mélange — provenant de leur source appropriée — les quantités étant mesurées proportionnellement par les moyens usuels.

La chambre de mélange est réunie à un tube de plomb portant une série de tubulures, à chacune desquelles sont fixés des tubes de verre à paroi épaisse, dont les autres extrémités sont réunies à un autre tube de plomb identique.

Ce tuyau peut être réuni à un réfrigérant si l'on désire condenser le chloroforme, et les dernières traces de ce dernier peuvent être recueillies en lavant les gaz au moyen d'un solvant convenable tel que l'alcool.

L'acide chlorhydrique est finalement recueilli par un lavage à l'eau, et le ou les gaz restants sont retournés à la chambre de mélange pour entrer à nouveau en circulation.

#### 354.419. — Procédé de fabrication du carbonate de baryte.

Par M. PIERRE SEURRE

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication du carbonate de baryte pur au moyen du sulfate de baryte natif, et avec régénération du chlorure de calcium qui sert au traitement.

Ce procédé consiste à transformer le sulfate de baryte en chlorure de baryum par double décomposition avec le chlorure de calcium, puis à traiter le chlorure de baryum par le carbonate d'ammoniaque pour produire le carbonate de baryte.

Le chlorhydrate d'ammoniaque qu'on obtient en même temps peut ensuite être traité par du carbonate de chaux pour régénérer le chlorure de calcium.

Pour mettre ce procédé en pratique, on mélange un équivalent de sulfate de baryte natif en poudre, un équivalent de chlorure de calcium et 5 à 6 p. 100 de charbon de bois en poudre. Le mélange est alors placé dans un creuset, si l'on opère en petit, ou dans un four, lorsque la fabrication est importante, et on le chauffe en le brassant jusqu'à la fusion.

Il en résulte une masse qui, dissoute dans de l'eau, donne du chlorure de baryum en solution et du sulfate de chaux insoluble.

Le chlorure de baryum, séparé du sulfate de chaux, est ensuite traité par du carbonate d'ammo-



niaque en dissolution à 50 p. 100 environ. Il en résulte du carbonate de baryte, qui se précipite, et du chlorhydrate d'ammoniaque en solution. Le carbonate de baryte recueilli est lavé ensuite ; il présente une grande pureté.

Si l'on désire récupérer le chlorure de calcium, on traite le chlorhydrate d'ammoniaque en solution, dans un appareil de distillation, avec du carbonate de chaux (craie), à une température convenable. Il se forme du carbonate d'ammoniaque qu'on recueille et du chlorure de calcium qui peut être utilisé pour traiter une nouvelle quantité de sulfate de baryte.

### 354.425. — Perfectionnements dans la préparation des succédanés de la térébenthine.

PAR M. ALBERT POLLET

Presque tous les succédanés de la térébenthine sont actuellement obtenus, soit par le mélange direct de la térébenthine avec des essences lourdes ou du pétrole, soit par le mélange avec du pétrole émulsionné, c'est-à-dire dans lequel on a insufflé de l'air.

Ces procédés ont l'inconvénient de contenir des corps gras en dissolution, lesquels provenant du pétrole, nuisent au produit final qui dès lors n'a pas les qualités chimiques qu'on exige de lui.

On évite ces inconvénients en rectifiant au préalable le pétrole du commerce dans un appareil où la distillation se fait dans une colonne à chicanes.

On obtient alors les avantages suivants : 1<sup>o</sup> élimination complète de l'éther de pétrole contenu dans le pétrole ordinaire du commerce ; 2<sup>o</sup> obtention à l'état de pureté de l'huile de pétrole destinée au mélange, exempte d'odeur, de couleur et élimination absolue des corps gras.

Le produit obtenu par le mélange de térébenthine et de pétrole ainsi préparé a toutes les propriétés chimiques désirables, c'est-à-dire la siccité, l'adhérence, etc. Il peut donc être employé pour la peinture, la fabrication des vernis communs, des papiers peints, des toiles cirées, des encres d'imprimerie, etc.

Généralement on emploie les proportions suivantes pour la fabrication de ce succédané : 60 parties d'huile de pétrole rectifiée par mon procédé et 40 parties d'essence de térébenthine ; mais ces proportions peuvent varier suivant l'usage auquel le produit est destiné.

### 353.065. — Procédé de préparation du camphre en partant de bornéol et d'isobornéol.

PAR CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN

On sait que l'on peut transporter le bornéol et l'isobornéol en camphre au moyen de corps oxydants tels que l'acide chromique, le permanganate, etc. Tous ces procédés présentent cependant l'inconvénient que les produits provenant de la réduction des oxydants, par exemple les sels d'oxyde de chrome, sont mélangés au camphre et rendent son raffinage difficile.

Toutefois on arrive à obtenir le camphre très facilement et sans ces mélanges gênants et l'on produit l'oxydation par l'ozone.

On ne pouvait pas du tout prévoir que l'oxydation au moyen de l'ozone se produirait facilement. Sans compter que lorsqu'on fait agir par exemple de la pyrolusite (bioxyde de manganèse) et de l'acide sulfurique sur l'iso-bornéol, il ne se forme principalement que des aldéhydes, de sorte que l'on n'obtient pas un bon résultat avec chaque moyen d'oxydation, il aurait pu se former avec l'emploi de l'ozone des produits qui, en raison de leur explosibilité, auraient rendu l'exécution technique du procédé impossible.

Il faut de plus remarquer que, par exemple, il ne se forme pas de camphre lorsqu'on fait agir de l'ozone sur le camphène, mais seulement du camphénilone et du formaldéhyde tandis que le camphène se laisse transformer en camphre par d'autres corps oxydants.

L'oxydation de bornéol et d'iso-bornéol au moyen d'ozone se produit aussi beaucoup mieux que la même oxydation d'autres alcools par exemple de la glycérine ; d'après les données d'Harries (Ber. der deutschen chemischen Gesellschaft XXXVI, 1936) on peut simplement obtenir l'osazone de la dioxyacétone tandis que dans le cas présent on a immédiatement du camphre presque pur. Les rendements sont presque quantitatifs.

### 352.888. — Procédé de préparation du camphre par l'isobornéol.

PAR C. F. BOEHRINGER et SOEHNE

Les essais tentés jusqu'à ce jour pour l'oxydation de l'isobornéol en solution acide n'ont pas donné lieu à une préparation bien nette du camphre.

Récemment on a fait connaître un procédé permettant d'atteindre le but ci-dessus proposé par l'oxy-



dation de l'isobornéol en solution alcaline à savoir par une solution aqueuse étendue de permanganate.

De nouveaux essais ont permis de constater que l'oxydation de l'isobornéol et sa transformation en camphre, pouvaient être très facilement et très rapidement réalisées avec une solution chlorée aqueuse. En produisant un bon mélange des solutions, le chlore n'agit pas sur le camphre déjà formé tant qu'il reste encore de l'isobornéol. Donc, en évitant un excès de chlore on obtient camphre complètement pur sans aucune addition de quelque produit secondaire.

Dans cette préparation l'isobornéol peut être employé soit à l'état de fine poudre, soit dissous dans quelque dissolvant convenable, du benzol par exemple.

*Exemple.* — On fait dissoudre 15,4 kilogrammes d'isobornéol dans 16 kilogrammes de benzol et, à la température ordinaire, on agite cette dissolution avec une solution de 7,1 kilogrammes de chlore dans 900 litres d'eau; après un court laps de temps, le chlore se trouve consommé. En laissant reposer, la solution benzolique du camphre se sépare et alors il ne reste plus qu'à l'enlever de dessus la couche d'eau.

Le rendement est pour ainsi dire quantitatif.

### 352.897. — Procédé pour la fabrication de laques ou vernis

Par M. LEONHARD LEDERER

Il est connu que les dissolutions des combinaisons nitrées de la cellulose et de corps fabriqués avec la cellulose nitrée, trouvent un emploi étendu comme collodion, vernis zapon, etc. Comme dissolvants, on emploie à leur préparation surtout l'acétone, l'alcool, l'éther, l'acétate d'amyle, etc.

Les éthers composés de la cellulose, savoir: la cellulose acétylée et d'autres éthers composés d'acides gras et de cellulose, ressemblent dans leur effet auxdites substances et les dépassent sous certains rapports en se prêtant tout particulièrement à la préparation d'enduits imperméables à l'eau, et à l'imprégnation de matières de toute nature et en offrant des propriétés isolantes remarquables.

Mais le nombre des dissolvants utilisables pour ce groupe de corps est très restreint.

Jusqu'à présent on utilise le chloroforme comme dissolvant principal. Mais les dissolutions obtenues par ce dissolvant, présentent de grands défauts.

En raison du point d'ébullition peu élevé du chloroforme, l'évaporation devient très intense, ce qui rend le travail très difficile et exige des mesures de

précaution particulières pour la protection de la santé des ouvriers. De plus, la couche de vernis ou de laque est troublée par l'humidité atmosphérique condensée, et perd ainsi son brillant et sa force de résistance.

Or, le tétrachlorure d'acétylène constitue un dissolvant qui fait disparaître tous ces défauts. Ce corps atteint son point d'ébullition à environ 147° et dissout facilement les celluloses acétylées. Les dissolutions sont faciles à employer, elles sèchent rapidement et offrent ainsi des avantages industriels considérables. On emploie ce dissolvant seul ou en combinaison avec d'autres dissolvants.

*Exemple.* — On mélange une partie de cellulose acétylée avec neuf parties de tétrachlorure d'acétylène et on travaille le mélange jusqu'à la dissolution complète.

Les dissolutions d'éthers composés de la cellulose dans du tétrachlorure d'acétylène, soit seul, soit en combinaison avec d'autres dissolvants, peuvent aussi être employées à la fabrication de fils, etc., si on les fait passer dans des liquides solidifiants ou liquides fixateurs, à leur sortie de moules appropriés.

En laissant évaporer les dissolutions, on peut aussi préparer des pellicules (films), des feuilles, etc.

Le tétrachlorure d'acétylène peut encore être utilisé avantageusement à la préparation de vernis de résines (vernis copal, etc.) parce que son emploi fait éviter la fusion usuelle des résines et fait obtenir des dissolutions plus claires.

### 352.880. — Procédé pour séparer et récupérer les résidus de laques et couleurs à l'huile séchées.

Par M. AUGUST GOTTSCHALK

On s'est appliqué jusqu'à présent à dissoudre dans l'essence de térébenthine, l'huile de lin, ou le pétrole, les résidus de laque et couleurs, ainsi que les couleurs qui sont séchées sur les boîtes et pinceaux, etc. Le résultat est que les couleurs récupérées, parce que trop délayées, ne peuvent être utilisées que comme de moindre valeur; en outre une grande partie des résidus de laques et couleurs à l'huile reste non dissoute et par suite se perd à moins qu'on n'emploie des quantités considérables de substances dissolvantes.

Au moyen du présent procédé on a réussi à rendre à utiliser à nouveau très facilement tous les résidus de laques et couleurs avec un emploi de quantités peu importantes de substances dissolvantes.



tes. Le procédé consiste en ce que les résidus de couleur ou les objets qui en sont munis sont exposés aux vapeurs d'un mélange d'hydrocarbures volatils, comme la benzine, le naphthé, etc., et d'esprit-de-vin dans un espace hermétiquement clos à la température ordinaire.

Plus les résidus mentionnés sont anciens plus longue doit être l'action de ce mélange, néanmoins après un temps suffisamment long les plus durs résidus de couleurs à l'huile deviennent plastiques et se laissent facilement enlever par grattage des boîtes à couleur usagées par exemple au moyen d'une palette. Après l'addition d'huile de lin ou autre substance analogue on pourra travailler les résidus de laques et couleurs sur le broyeur à couleurs en une couleur de composition homogène et capable d'être étendue. Les vieux pinceaux par un seul lavage au savon sont rendus utilisables à nouveau.

### 352.853. — Fabrication du celluloid.

Par M. CYPRIEN GILLET.

Le celluloid actuellement employé dans le commerce est un composé d'alcool pur, de camphre et de fulmi coton.

La présente invention consiste essentiellement dans l'emploi, pour la fabrication du celluloid, d'une certaine quantité de résine dite « colophane » aux lieu et place d'une pareille quantité de camphre. Dans les procédés généralement employés, on fait dissoudre 100 kilogr. de camphre dans 200 litres d'alcool à 95°, puis ensuite on y ajoute du fulmi coton.

Avec le procédé faisant l'objet de ce brevet, on fait d'abord dissoudre de 50 à 80 kilogr. de camphre dans l'alcool, puis on y ajoute de 50 à 20 kilogr. de colophane, qui se dissout également (on voit que de cette façon on emploie 50 kilogr. de camphre + 50 kilogr. de résine = 100 kilogr., ou bien 80 kilogr. de camphre + 20 kilogr. de résine = 100 de matière dissoute dans l'alcool), la colophane remplace une quantité équivalente de camphre. Ensuite les opérations concernant la fabrication du produit sont les mêmes que celles auxquelles on procède lorsque l'on se sert uniquement de camphre. Il est bien entendu que les proportions indiquées ci-dessus peuvent être modifiées à volonté, sans cependant trop s'écarter des limites extrêmes.

Au lieu d'employer de la colophane, on peut se servir de toute autre substance résineuse dont la solubilité dans l'alcol est la même.

La substitution d'une certaine quantité de matière résineuse à une quantité équivalente de camphre a pour effet de réduire considérablement le prix de fabrication du celluloid et en outre de donner un produit moins inflammable.

### 353.282. — Procédé pour obtenir de l'oxygène au moyen d'un peroxyde alcalin.

Par MM. FOERSTERLING et PHILIPP.

La présente invention a pour objet un procédé pour obtenir de l'oxygène au moyen d'un peroxyde alcalin. Ce procédé consiste à mettre une certaine quantité de peroxyde alcalin fondu en contact avec certains liquides ou solutions, contact qui donne lieu à une production d'oxygène. Le but de l'invention est de réduire le prix et de faciliter la production de ce gaz.

La méthode habituelle employée jusqu'à présent pour produire de l'oxygène au moyen des peroxydes alcalins consistait à pulvériser ces peroxydes, à les mélanger avec certains sels convenables et à comprimer ce mélange. On mettait ensuite ce mélange comprimé en contact avec de l'eau, ce qui donnait lieu à un dégagement d'oxygène. Le peroxyde alcalin pulvérisé et comprimé de cette façon se décompose facilement, perd sa propriété de dégager de l'oxygène et est sujet à causer des inconvénients dans sa manipulation.

La présente invention consiste à fondre un peroxyde alcalin, par exemple du peroxyde de sodium, dans un creuset jusqu'à ce que le contenu soit complètement fondu et homogène et ensuite à refroidir la masse dans des moules de forme quelconque, ou de toute autre façon appropriée. On obtient ainsi un produit très compact qui ne se décompose pas et a la propriété de dégager instantanément de l'oxygène quand on le met en contact avec de l'eau ou un autre liquide ou une solution convenable.

Par la fusion du peroxyde alcalin ses molécules sont tellement rapprochées qu'il se produit un dégagement continu d'oxygène d'après l'équation  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{NaOH} + \text{O}_2$ . La chaleur nécessaire au dégagement du gaz est fournie par l'élévation locale de température due à la proximité des molécules du peroxyde alcalin.

Il est évident qu'une matière convenable quelconque peut être ajoutée au peroxyde alcalin pendant une période quelconque du procédé.



**353.276. — Perfectionnements dans les procédés employés pour produire la crème de tartre.**

Société : CALIFORNIA PRODUCTS COMPANY

La présente invention a trait à la fabrication de la crème de tartre à l'aide de marc ou d'autres impuretés contenant des tartrates de chaux, et elle consiste à traiter cette matière avec de l'acide oxalique, que l'on peut naturellement employer sous forme d'acide oxalique libre ordinaire ou de tous oxalates solubles convenables; ce traitement ayant comme résultat de transformer les tartrates de chaux en tartrates de potasse ou autres tartrates utiles.

On peut traiter par ce procédé toute matière tartrée impure, telle que la crème de tartre brute, le marc, la lie de vin ou toute autre matière contenant des tartrates de chaux. On traite de préférence la matière tartrée brute avec la quantité voulue d'acide oxalique et une très grande quantité d'eau, et l'on fait bouillir le mélange pendant un temps suffisant, soit une heure environ, pour dissoudre tous les tartrates ou autres sels solubles et pour permettre aussi à l'acide oxalique d'agir sur les tartrates de chaux, éliminant de ceux-ci l'acide tartrique et formant des oxalates de chaux insolubles. On ajoute à la solution une quantité suffisante de chlorure de potassium ou d'autres sels pour qu'il y ait assez de cette matière basique présente en vue de se combiner avec l'acide tartrique éliminé débarrassé des tartrates de chaux. On forme ainsi du bitartrate de potasse ou de la crème de tartre si la solution traitante est acide, en ajoutant si c'est nécessaire suffisamment d'acide libre, tel que l'acide chlorhydrique, pour lui donner l'acidité voulu.

La quantité d'acide oxalique employée peut être un peu moindre que celle nécessaire pour la transformation complète de tous les tartrates de chaux, ou, si on le désire, on peut employer un léger excès d'acide oxalique, et, après le traitement de la transformation, on peut ajouter au mélange une petite quantité de sel calcaire pour précipiter tout acide oxalique libre sous forme d'oxalate de chaux insoluble. En tout cas il ne devra pas y avoir d'acide oxalique présent dans la liqueur obtenue, les quantités exactes d'acide oxalique et chlorhydrique et de chlorure de potassium ou d'autres produits chimiques à employer avec un poids donné de matière traitée étant facilement déterminées par des expériences chimiques quantitatives. On soutire la liqueur claire résultant du traitement de transformation de

toute matière solide restante que l'on traite complètement avec de l'eau chaude et filtre ensuite, après quoi l'on peut facilement produire la crème de tartre à l'aide de ces substances, soit par évaporation par exemple.

S'il s'agit de marc ou de lie de vin qui est humide après que le vin est exprimé des grappes, il convient d'effectuer un traitement de chauffage préalable; on fait sécher complètement la matière et l'on en retire toute l'humidité, empêchant ainsi entièrement la fermentation destructive qui pourrait avoir lieu autrement.

On peut effectuer le procédé de transformation économiquement avec du marc de la manière suivante :

On porte à l'ébullition de 4.543 litres à 6.360 litres d'eau dans laquelle on aurait fait dissoudre environ 16 kilogrammes d'acide oxalique libre, et l'on ajoute à la liqueur 1.016 kilogrammes de marc séché, après quoi l'on fait bouillir le tout pendant une heure de préférence en agitant continuellement; ensuite on soutire la liqueur et on l'évapore aussitôt pour en produire de la crème de tartre cristallisée. On fait alors bouillir une seconde fois le reste de la charge de marc traitée pendant une heure environ avec la même quantité d'eau (de 4.543 à 6.360 litres), après quoi l'on soutire la liqueur et l'on extrait complètement la liqueur restante de la matière solide à l'aide d'un séparateur centrifuge, une presse hydraulique, etc. A cette seconde liqueur de traitement on ajoute la quantité voulue d'acide oxalique et on l'utilise ensuite pour traiter une nouvelle charge de marc de la même manière.

On peut d'ailleurs modifier les ingrédients employés ainsi que leurs proportions et les opérations du procédé. On peut en outre effectuer certaines de ces opérations sans les autres, l'invention n'étant pas limitée aux détails indiqués ici.

353.315. Dupont (J.). — Fabrication d'un nouveau produit odorant.

350.461. Société dite Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits. — Procédé pour la préparation de colorants rouges à rouge bleuâtres susceptibles d'être chromés sur fibres.

353.783. Raison sociale Kœpler. — Procédé pour la production de colorants soufrés bruns.

353.691. Société Nordon frères. — Alambic.

353.782. Filhoux (J.). — Appareil à refroidir et condenser les vapeurs par évaporation.



- 355.725. Dutronchet (F.-E.). — Application et disposition nouvelle d'un aggloméré aux usages et emplois du carton et du bois.
- 350.180. Fabrique de produits, de chimie organique de Laire. — Obtention de nouveaux produits de condensation des phénols alcools.
- 350.179. Urbain (E.). — Produits activants pour la saponification par fermentation.
- 355.805. Société dite Actien Gesellschaft. für Anilin Fabrikation. — Procédé de la fabrication de la peptone à base de fibroïne de soie.
- 355.929. Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de nouveaux produits d'anthracène.
- 355.844. Société Deutsche Sprengstoff Actien. Geesllsechaft. — Procédé de préparation d'explosifs à base de nitro glycérine.
- 355.933. Traube (W.). — Procédé de préparation d'urées dialkylonaloniques.
- 356.043. Maghers (G.-S.). — Méthode de perfectionnement de doublages, tranchage et séchage des feuilles de placages confiées dans un bloc en une feuille continue.
- 350.196. Barbet. — Procédé de fabrication d'eaux-de-vie fines avec la betterave.
- 356.752. Theisein (E.). — Procédé pour obtenir une utilisation multiple de la chaleur dans les appareils d'évaporation de distillation ou autres analogues.
- 356.762. Société dite American Water Purifying Co. — Procédé et appareil pour purifier l'eau.
- 350.180. Fabrique de produits de chimie organique de Laire. — Obtention de nouveaux produits de condensation des phénols alcools.
- 350.179. Urbain (E.). — Produits activants pour la saponification par fermentation.
- 355.805. Société dite Actien Gesellschaft Für Anilin Fabrikation. — Procédé de fabrication de la peptone, à base de fibroïne de soie.
- 355.929. Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de nouveaux produits d'anthracène.
- 355.844. Société Deutsche Sprengstoff-Actien Gesellschaft. — Procédé de préparation d'explosifs à base de nitro-glycérine.
- 350.161. Société dite Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits. — Procédé pour la préparation de colorants rouges à rouge bleuâtre susceptibles d'être chromés sur fibres.
- 355.557. Fernando (P. 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 fourneaux, d'air chargé de poussières, etc., et pour la dissolution de gaz, etc., dans les liquides.
- 355.440. Société dite Actien Gesell-Schaft für Anilin-Fabrikation. — Procédé pour faciliter le mouillage des substances en poudre.
- 350.146. Le Roy (G. A.). — Nouveaux mastics et dissolutions pour la vulcanisation des réparations des bandages caoutchoutés.
- 350.149. Société Jules Jeun et C<sup>ie</sup> et N. 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'acétates exemptes de goudron en les tirant des produits de condensation de ces gaz.
- 355.518. Bülsterli. — Procédé de préparation d'un produit pouvant servir à l'argenterie.
- 355.691. Société Nordon frères. — Alambic.
- 356.270. Crane (J. P.). — Composition à base de caoutchouc.
- 356.444. Bidewald. — Procédé pour obtenir une surface émaillée polie sur bois.
- 356.603. Cox (E. H.). — Composition pour nettoyer à neuf les surfaces, polies, vernies, peintes, etc., de bois, de pierre ou d'autres matériaux.
- 356.569. Société Deutsche Gold und Silber-Scheide Anstadt vorm Rossler. — Procédé de fabrication de dérivés leuco d'indigo.
- 356.544. Jovignot (C.). — Composition à base de caséine ou ses dérivés et son application à la fermeture hermétique des récipients en métal, verre, porcelaine, etc.
- 356.522. Haming (C.). — Dispositif pour séparer les matières en suspension dans les liquides.
- 356.663. Hoffmeister (W.), Hundt (H.), Eiflek (G.) et Winther (A.). — Couleur résistant à la lumière et aux intempéries.
- 356.665. Société Oldenbruch et Sohn. — Procédé pour l'obtention d'une madrure sur bois ordinaire donnant l'aspect de bois authentiques spéciaux.
- 356.733. Couhus (G.). — Enucléateur, broyeur d'olives.
- 356.716. Rouxéville (E. A. L.). — Procédé de transformation de certains carbures d'hydrogène.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

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