

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

**Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Analyses industrielles. —
Mécanique appliquée à l'industrie Chimique. — Electro-Chimie.**

N° 142

TOME XII

OCTOBRE 1901

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

PAR LES PROCÉDÉS DE CONTACT

Historique

Le procédé de fabrication de l'acide sulfurique par procédé de contact a été l'objet de nombreuses recherches : les travaux de Winckler ont permis de réaliser un procédé de fabrication qui a reçu de nombreux perfectionnements tenus tous secrets. Enfin la publication des brevets de la *Badische Anilin und Soda fabrik*, a indiqué les nouveaux procédés réalisés.

En 1831, Perégrine Philips, fabricant de vinaigre à Bristol, prit un brevet pour la fabrication de l'acide sulfurique par l'intermédiaire de la mousse de platine : il brûlait du soufre ou des pyrites dans un four spécial, mélangeait l'acide sulfureux obtenu avec de l'air, et faisait passer le gaz dans des tubes de platine ou de porcelaine contenant du fil ou de la mousse de platine et maintenus à une certaine température.

L'anhydride sulfurique qui résultait de la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène de l'air était condensé dans des chambres cylindriques de 30 pieds de haut sur 8 de large, recouvertes de lames de plomb à l'intérieur et remplies jusqu'au sommet de morceaux de quartz. A la partie supérieure de ces chambres, on faisait couler une pluie fine d'eau ou

d'acide sulfurique étendu, qui, rencontrant les vapeurs d'anhydride, les condensait et se concentrait d'autant. Cette eau se rassemblait au fond d'où elle était de nouveau pompée à la partie supérieure de la chambre, et ainsi plusieurs fois de suite jusqu'à ce que l'acide possède la concentration voulue (*Liebig's Annalen*, 1832, t. IV, p. 171).

En 1832, Dœbereiner montra que quand on fait passer un mélange de 2 vol. de gaz sulfureux et d'un vol. d'oxygène sur de la mousse de platine humide il se forme de l'acide sulfurique.

Vers 1833, Kuhlmann, dans son usine de Loosles-Lille a aussi exécuté des essais en vue de préparer l'acide sulfurique par la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène de l'air sous l'influence de l'éponge de platine. Mais les propriétés catalytiques de l'éponge vont en s'atténuant avec le temps, de sorte que ses essais ne furent pas satisfaisants.

L'étude des substances pouvant convenir comme substances de contact fut longuement poursuivie. C'est ainsi que Wœhler et Mahla ont opéré avec des oxydes de cuivre, de fer et de chrome, et paraissent avoir obtenu d'assez bons résultats avec les deux derniers oxydes. Cette réaction fut reprise par la *Verein chemischer Fabriken*, de Mannheim, ainsi que nous le verrons plus tard. De son côté Plattner a choisi du quartz broyé, mais a dû

y renoncer par suite de la lenteur de la réaction. En opérant avec du verre pulvérisé, Magnus, en 1832, avait observé qu'il jouissait de la même propriété.

Winckler fit une étude définitive sur ce sujet, ses essais étant faits dans le but de préparer l'acide sulfurique fumant, et non l'acide sulfurique ordinaire; la substance se compose d'un support inerte, amiante ou ponce, recouvert d'un dépôt du métal actif. MM. Messel et Squire employèrent au même moment, en Angleterre, de la ponce platinée et de l'asbeste platiné, sur lesquels ils faisaient arriver (brevet allemand 4.566) un mélange préalablement desséché d'acide sulfureux et d'oxygène, obtenu par la décomposition au rouge de l'acide sulfurique, décomposition dont Winckler se servit également.

Cette réaction a été utilisée en 1867 par Debray pour la préparation de l'oxygène; il décomposait l'acide sulfurique dans un tube de platine; mais ce procédé ne put être appliqué. Parmi les difficultés à surmonter dans le procédé Winckler, Debray, en 1878, a signalé l'action des gaz chauffés à haute température sur tous les métaux; il a donc fallu imaginer différents revêtements pour prolonger la durée des cornues de décomposition du procédé Winckler.

Différents brevets ont été pris dans la suite, pour réaliser, avec des appareils divers, le procédé Winckler. Ce dernier étudia la synthèse par l'acide sulfureux et l'oxygène en présence d'une substance de contact et les rendements en acide sulfurique anhydre suivant la dilution de l'acide sulfureux dans un mélange gazeux. Il utilise ainsi la décomposition au rouge vif de l'acide sulfurique en acide sulfureux, oxygène et vapeur d'eau: l'acide sulfurique perd son eau de composition et il est transformé en acide sulfurique anhydre; les grandes difficultés pratiques pour réaliser en grand ce procédé sont surmontées. Winckler cherche à utiliser le gaz provenant du grillage des pyrites.

Les travaux originaux de Winckler sont décrits dans le *Dingl. polyt. Journ.* 1881, p. 218 et dans le *Wagner's Jahresberichte*, 1875, p. 226.

La fabrication de l'acide sulfurique fumant n'entra dans le domaine de la pratique qu'à partir du jour où la *Badische Anilin und Soda Fabrik*, avec les puissants moyens dont elle dispose, entreprit une étude minutieuse et systématique des conditions chimiques et physiques les plus favorables à la combinaison des gaz réagissants. Ce procédé

tenu secret pendant longtemps, ne fut livré à la publicité qu'à la suite d'indiscrétions commises au préjudice de la Société, qui chercha ensuite à se protéger par la demande d'une série de brevets.

A la Société Badoise, la fabrication comporte trois opérations principales:

1° Traitement préliminaire du mélange des gaz à mettre en œuvre;

2° Réglage des conditions de température pendant la combinaison;

3° Disposition ou arrangement de la substance de contact pour ne pas avoir une pression exagérée.

I. Traitement préliminaire du mélange des gaz (1)

1. *Impuretés des gaz.* — On sait depuis longtemps que les gaz provenant du grillage des pyrites renferment, outre de petites quantités d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique, d'autres impuretés parmi lesquelles nous signalerons le soufre, le fer, le manganèse, le cuivre, l'arsenic, l'antimoine, le phosphore, le mercure, le plomb, le zinc, le bismuth, le thallium, le sélénium et leurs composés. Les effets de ces impuretés sont de différentes sortes: dans certains cas, l'acide sulfurique peut attaquer le plomb et le fer des appareils et gêner le mécanisme des opérations. Il entraîne de plus les poussières dans l'appareil catalytique, et encrasse par suite la substance de contact.

Parmi ces impuretés, on a reconnu que l'arsenic, le plomb et le mercure avaient une influence particulièrement nuisible sur cette substance, et la mettaient hors d'usage au bout de peu de temps.

2. *Purification des gaz.* — Pour effectuer la purification, on lance un jet d'air ou de gaz déjà purifié, puis un jet de vapeur dans les gaz chauds, au moment de leur sortie des fours à pyrite. Cette opération a pour effet de brasser la masse gazeuse et d'assurer une combustion parfaite du soufre et de toute matière combustible.

L'injection de la vapeur en plusieurs fois a des effets très importants: elle dilue l'acide sulfurique et empêche ainsi l'attaque de l'appareil réfrigérant (qui est en plomb ou en fer); elle s'oppose en outre à la formation de dépôts de la matière incrustante que l'acide sulfurique forme avec les poussières solides, lors du refroidissement des gaz non mélangés de vapeur. L'encrassement des conduites

(1) *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 12^e année, n^o 4.

est ainsi évité, car les impuretés se rassemblent sous forme de boues faciles à enlever. Elle empêche enfin la formation d'hydrogène arsénié et d'hydrogène phosphoré volatils, qui peuvent résulter de l'attaque des parties métalliques par l'acide sulfurique concentré,

3. *Refroidissement graduel des gaz.* — Après ce traitement, les gaz traversent un tuyau en fer ou en briques dans lequel ils commencent à se refroidir, puis ils s'écoulent dans un système de tuyaux en plomb qui achèvent de les refroidir à 100° environ et même au dessous.

4. *Lavage.* — Ils traversent ensuite des tours d'arrosage ou barbotent dans une série de laveurs contenant soit de l'eau seulement, soit de l'eau acidulée, soit enfin dans une solution de bisulfite de soude, pour de là se dessécher dans un appareil à acide sulfurique concentré ou dans un autre système desséchant.

Pour construire les laveurs, il convient d'éviter l'emploi de matières qui soient susceptibles de produire sous l'influence de l'acide sulfurique, des gaz comme l'hydrogène arsénié ou l'hydrogène phosphoré. Le lavage des gaz est enfin facilité par une aspiration convenable.

5. *Examen des gaz.* — Avant d'entrer dans l'appareil de contact, les gaz sont soumis :

1° A un essai optique ;

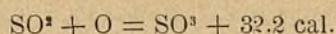
2° A une analyse chimique pour s'assurer de l'absence d'arsenic, de phosphore, de mercure, etc.

L'essai optique consiste à examiner une colonne de plusieurs mètres de long et éclairée à une de ses extrémités. Bien lavés, les gaz deviennent transparents et absolument exempts de brouillards.

L'examen chimique s'effectue en faisant barboter pendant 24 heures une dérivation des gaz épurés dans un flacon laveur renfermant de l'eau distillée ; on cherche ensuite, dans cette eau, les impuretés par les méthodes analytiques connues (appareil de Marsh).

II. Réglage des conditions de température pendant la combinaison

Nous savons que la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène est une réaction endothermique, et que la chaleur dégagée est :



Mais la combinaison de ces gaz n'a lieu qu'à une température relativement élevée, en sorte qu'on

doit chauffer préalablement les deux gaz, ou l'un d'eux au moins. Pendant la réaction, la chaleur dégagée s'ajoute à la chaleur primitive, en sorte que la température s'élève très haut et atteint parfois le rouge blanc, si le mélange est très riche en gaz ou le courant assez rapide.

Cette énorme chaleur et cette température élevée nuisait à la fabrication pratique de SO_3 . Les préjudices qui en résultent sont de diverse nature :

1° Les appareils en fer sont rapidement oxydés ;

2° L'action de la substance catalytique est affaiblie ;

3° La capacité de production des appareils s'en trouve amoindrie ;

4° Et, avant tout, la réaction, qui devait être presque quantitative est beaucoup moins parfaite.

La surélévation de température est surtout nuisible si l'appareil est tel que les gaz contenant SO_2 quittent la substance catalytique au point le plus chaud. La réaction inverse de SO_3 en $\text{SO}_2 + \text{O}$ se produit d'autant plus facilement que la température est plus élevée, et celle-ci s'élève d'autant plus que la quantité de gaz qui passe par l'appareil catalytique est plus grande, ou que les gaz sont plus concentrés. Il en résulte que la conversion de $\text{SO}_2 + \text{O}$ en SO_3 est limitée par la réaction inverse et les gaz, au sortir de l'appareil catalytique renferment SO_2 . Ainsi, dans les procédés par contact employés jusqu'alors, on ne réalisait la combinaison en SO_3 que d'une partie du mélange de $\text{SO}_2 + \text{O}$. Une notable proportion des gaz réagissant non combinés était utilisée pour produire de l'acide sulfurique par le procédé des chambres, ou pour fabriquer du bisulfite de soude, etc...

On peut éviter cette dissociation partielle en refroidissant d'une manière régulière l'appareil, afin d'enlever tout excès de chaleur en sorte que la température obtenue fournit des résultats quantitatifs quelles que soient la quantité et la concentration des gaz employés. Après l'absorption de l'anhydride sulfurique formé, les gaz ne renferment plus que des traces d'acide sulfureux et peuvent être déversés sans inconvénient dans l'atmosphère. Le rendement est en tous points comparable à celui obtenu dans les chambres. En outre, les appareils durent plus longtemps et travaillent mieux par suite de l'abaissement de température. Le refroidissement de l'appareil de contact a pour but de la maintenir dans la zone de température la plus favorable, et s'effectue à l'aide de bains de

métaux en fusion, dont la température reste constante.

Lorsque les gaz que l'on veut traiter sont utilisés eux-mêmes pour le refroidissement de l'appareil, on en envoie une partie ou la totalité sur la surface extérieure de l'appareil, pour enlever l'excès de chaleur.

Les gaz qui quittent le milieu réfrigérant sont ensuite portés à la température la plus favorable à la marche de la réaction, avant d'être dirigés dans la masse de contact. Sur ce point, il faut tenir compte de la concentration des gaz.

Avant de passer en revue les différentes sortes d'appareils tels qu'ils sont décrits dans les brevets, nous allons donner un procédé de préparation de l'amiante platinée. On imbibe de l'amiante bien effilochée avec une solution de chlorure de platine rendue légèrement alcaline par l'addition de carbonate de soude, on ajoute du formiate de soude et on chauffe. Quand la réduction est terminée, on lave la masse jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus de matières salines, et on sèche.

III. Disposition des appareils

Dans la figure 1, M représente une pièce de maçonnerie ou un tuyau de fer dans lequel est placé

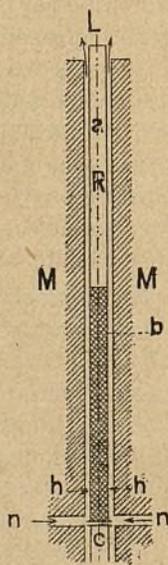


Fig. 1

Schéma des conduits dans un appareil par contact. M pièce de maçonnerie ou tuyau de fer; R conduit; a partie où le gaz sulfureux se réchauffe; b partie contenant la masse de contact; hh' chauffage; nn' arrivée de l'air froid; L sortie de l'air; c sortie de SO_2 .

le conduit R. Ce dernier est composé de deux par-

ties a et b destinées à différentes fonctions et pouvant posséder des diamètres et des longueurs différentes: une d'elles peut être aussi remplacée par un certain nombre de conduits plus étroits. La partie b des conduits R reçoit la masse de contact refroidie par l'air froid entrant par n dans le tuyau extérieur. L'autre partie a du conduit R a pour but de porter le gaz contenant l'acide sulfureux et arrivant par D à la température nécessaire à la réaction.

Au commencement de l'opération tout l'appareil est porté par le chauffage hh' (par exemple un chauffage à gaz) à la température nécessaire à la réaction. Cette dernière une fois commencée, on n'a plus besoin de chauffer si l'on travaille avec des gaz concentrés parce que l'air, chauffé par la masse de contact, transporté en a est à une température suffisamment élevée pour empêcher la zone de la réaction de reculer ou de s'éteindre.

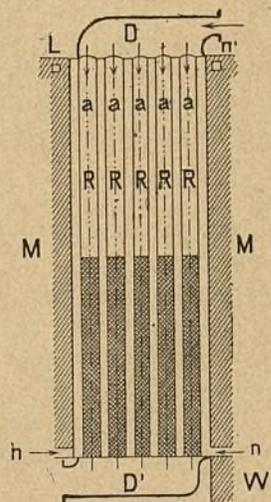


Fig. 2

Appareil par contact à plusieurs conduits. Les lettres communes ont la même signification que dans la figure 1; DD' couvercles; WW' parois.

Par les ouvertures d'issue mobiles LL, le courant d'air peut être réglé, de manière à communiquer à la masse catalytique la température nécessaire à la réaction.

Quand on travaille avec des gaz plus faibles, l'air qui s'échauffe en jouant le rôle de refroidissant, est chauffé en outre par le chauffage hh' de manière à communiquer aussi aux gaz qui arrivent par a une température plus élevée.

Si les gaz à travailler sont encore plus faibles, il peut devenir nécessaire de chauffer préalablement

et d'une manière durable l'air arrivant en *n*, ce qu'on peut faire par le chauffage *hl'* ou de toute autre manière.

Les gaz sortant de l'espace de contact *b* et contenant SO_3 , quittent par le conduit *c* l'appareil catalytique pour le travail ultérieur. Dans la figure 2 est représenté un appareil avec un certain nombre de conduit des contact *RR* qui communiquent entre eux par les deux parois *WW'* et les couvercles *DD'*.

Examinons une autre disposition d'appareils : Dans la pièce de maçonnerie *M* est installé un tuyau qui contient entre les deux parois *WW'* le conduit *R*. Pour la mise en marche, l'appareil est porté à la température de réaction par un chauffage que les gaz chauffants peuvent quitter par des canaux. On laisse entrer le gaz à travailler, dont la température peut encore être réglée par chauffage, dans l'espace du tuyau où il refroidit la masse catalytique dans *R* : de là, le gaz se dirige vers l'endroit où se fait le mélange des gaz et ensuite dans la masse catalytique du conduit *R*.

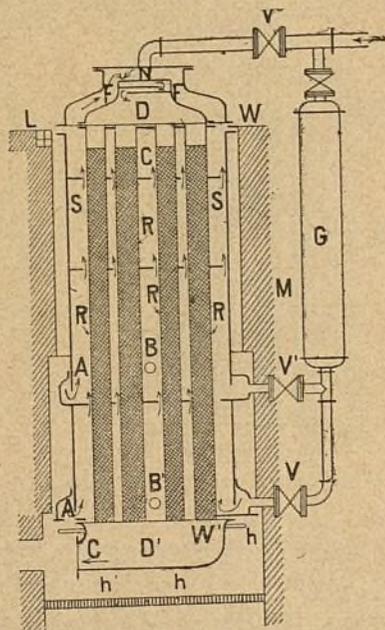


Fig. 3

Appareil de contact à plusieurs conduits. *AA'* arrivée des gaz; *BB'* tuyaux traversant diamétralement l'appareil et facilitant la distribution du mélange gazeux; *C* parois moyennes forçant les gaz à passer près des conduits *R* pour refroidir la masse catalytique.

Ces appareils peuvent être modifiés à leur tour, de manière à réunir un certain nombre de conduits en un seul appareil. Parmi les diverses formes d'application, celle par exemple représentée

par la figure 3, est très avantageuse en pratique.

On a trouvé, en effet, qu'en travaillant avec de gros appareils ayant un grand nombre de conduits, il est préférable de distribuer convenablement le courant gazeux dans le tuyau *S*. Ceci est fait d'abord par toute l'enceinte du tuyau *S*, ensuite par les tuyaux *BB'* qui traversent diamétralement l'appareil, et en raison de la longueur des cordes des arcs correspondants, possèdent des trous latéraux de différentes dimensions, par lesquels le gaz subit une distribution homogène à l'intérieur même du corps de tuyau.

Pour que le gaz refroidissant puisse suivre la même direction durant son chemin ultérieur et passer en même temps le plus près de la masse catalytique à refroidir, on établit à des distances pas trop éloignées, un certain nombre de parois moyennes *CC*, qui se dressent dans *S*, de manière à laisser au courant gazeux un passage libre tout près des parois des conduits *RR*.

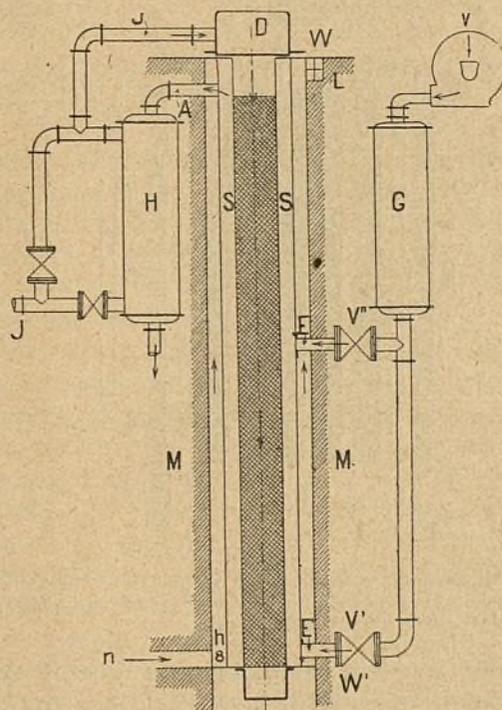


Fig. 4

Appareil par contact dans lequel la masse catalytique est refroidie par un gaz autre que celui à travailler. Mêmes lettres que précédemment. À sortie du gaz étranger qui peut communiquer sa chaleur dans *H* aux gaz.

Il est encore avantageux de bien mélanger les gaz avant leur entrée dans la masse catalytique afin d'en égaliser la température. L'appareil mé-

lanceur N, établi au-dessus du couvercle D sert à ce but en mélangeant convenablement le gaz arrivant de O, F et J pour se diriger vers D et R.

L'intensité et la température du courant réfrigérant sont convenablement réglés suivant les indications des thermomètres se trouvant dans les différentes parties des appareils, notamment dans dans D et D' jusqu'à ce que les analyses du gaz entrant et sortant donnent des meilleurs résultats pratiques.

Les chambres de distribution du gaz AA' peuvent être étendues sur toute la surface du tuyau S, comme le montre la figure 4. La chaleur rayonnante de l'appareil lui-même peut alors servir à régler la température des gaz entrants.

Au lieu des gaz mêmes à travailler on peut se servir d'air ou d'un autre gaz comme réfrigérant si, par exemple, on fait refluer le courant réfrigérant (fig. 5) à l'aide d'un ventilateur V par G et

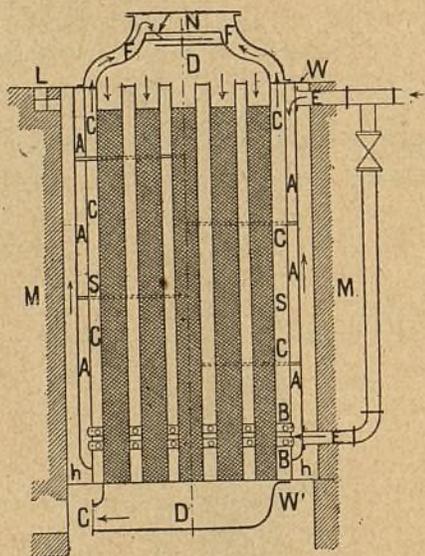


Fig. 5

Autre disposition d'appareil par contact. Les chambres de distribution A sont étendues à toute la surface du tuyau S. Mêmes lettres que précédemment.

EE', etc., vers S. Le courant gazeux refroidit alors le conduit R et quitte le tuyau S par A, naturellement sans être ensuite dirigé vers D.

La chaleur accumulée dans l'air (gaz) sortant peut être évidemment utilisée, par exemple, en la transportant sur les gaz affluents à travailler à l'aide d'un appareil H approprié.

Dans les figures 6 et 7 se trouve une autre forme d'application typique de ce procédé. Elle sert surtout à travailler les gaz concentrés. Le gaz arri-

vant par E est dirigé par FF' vers la partie la plus chaude P de la masse catalytique dans R. La

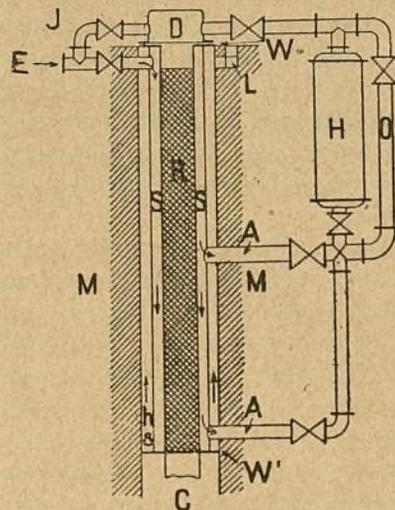


Fig. 6

Schéma d'un conduit de l'appareil

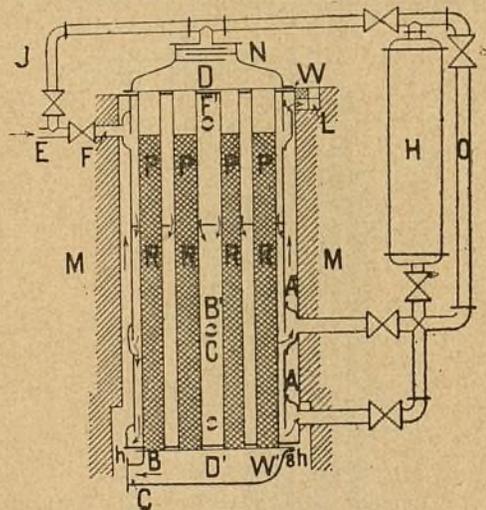


Fig. 7

Appareil à plusieurs conduits

Fig. 6 et 7. — Appareil par contact pour travailler les gaz concentrés ; E entrée des gaz ; FF' arrivée des gaz vers la partie P la plus chaude de la masse de contact ; S tuyau de passage des gaz ; AA', BB' sortie des gaz vers le tuyau O ou vers l'appareil réfrigérateur H ; J dérivation des gaz entrés par E allant directement vers l'espace D où se fait le mélange avec les gaz ayant traversé l'appareil et venant de O. Les autres lettres ont la même signification que précédemment.

partie relativement la plus froide arrive alors à l'endroit le plus chaud de la masse de contact et la refroidit énergiquement. Le courant réfrigérant peut quitter S soit par A ou A', ainsi que par B ou B', ou par B et B' pour être dirigé directement par

O vers D ou par le réfrigérateur H vers D, ainsi que par O et H vers D avec une température réglée. On peut aussi diriger une partie du gaz à travailler directement par J vers D.

Les autres dispositions pour la distribution, la direction et le mélange des gaz, sont semblables à celles décrites par l'exemple 2.

Ici encore, la distribution des courants gazeux peut se régler suivant les analyses du gaz et les indications des thermomètres.

Au lieu des gaz à travailler, on peut ici se servir également d'air ou d'un autre gaz comme réfrigérant, ce qui se recommande surtout quand on travaille avec des gaz fort concentrés, parce que le volume et la masse de ces derniers sont relativement petits, de sorte qu'ils ne peuvent pas suffire au refroidissement. Un appareil servant à ce but est représenté dans la figure 8. A l'aide d'un ventilateur V''' actionné électriquement le courant

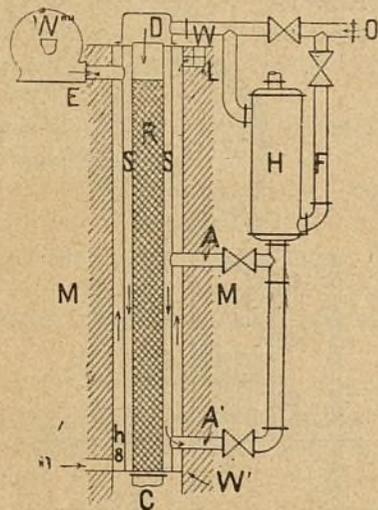


Fig. 8

Appareil par contact pour les gaz concentrés dans lequel la masse catalytique est refroidie par un autre gaz que les gaz à travailler; E arrivée du gaz étranger envoyé par le ventilateur V'''; AA' sortie de ce gaz qui peut céder sa chaleur en H aux gaz à travailler. Mêmes lettres que précédemment.

d'air (ou gazeux) réfrigérant est soufflé sur la partie la plus chaude P de la masse catalytique, passe par S, où il refroidit la masse de contact et quitte l'appareil par A ou A', etc. La chaleur qu'il emporte peut être utilisée d'une manière quelconque, par exemple en se servant pour chauffer préalablement dans l'appareil de chauffage H, les gaz à travailler introduits par F, au point d'empêcher le recul de la zone de réaction P.

Dans une pièce de maçonnerie ou dans un tuyau

(fig. 9 et 11) sont établis dans une paroi W, un seul ou plusieurs conduits SSS, entre lesquels se dressent un seul ou plusieurs conduits RRR, éga-

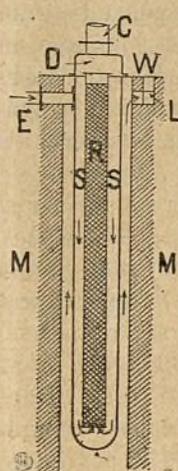


Fig. 9

Appareil à un seul conduit

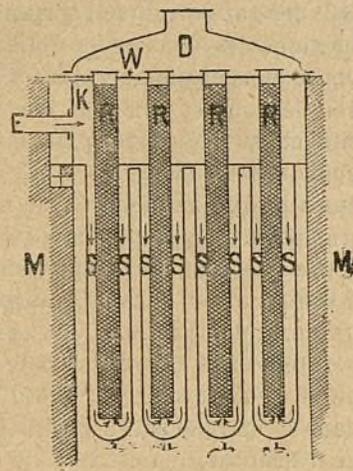


Fig. 10

Appareil à plusieurs conduits

Fig. 9 et 10. — Autre dispositif d'appareil par contact. Mêmes lettres que précédemment. K réservoir en forme de caisson facilitant la distribution des gaz affluents.

lement établis dans une paroi W. Si l'appareil est construit avec plusieurs conduits (fig. 10) les conduits S sont séparés de ceux désignés par R par un réservoir K (en forme de caisson) dont l'intérieur est destiné à distribuer les gaz affluents. Ces derniers passent entre les conduits R et S, et refroidissent la masse catalytique dans R. Suivant la concentration des gaz, les conduits peuvent être chauffés par le chauffage h ou refroidis par un courant d'air réglable dans L. Les gaz convertis quittent l'appareil par D et C. Pour la mise en pratique les dimensions indiquées dans la figure sont à recommander. Néanmoins, les diamètres (ainsi que la longueur des conduits) peuvent subir des variations dans de vastes limites.

On a décrit, dans les exemples précédents plusieurs formes d'application du nouveau procédé.

Nous allons encore montrer, dans un exemple concret, comment il faut opérer pour arriver au résultat le plus favorable possible.

Dans ce but, nous admettons le cas où il faudrait travailler un mélange gazeux contenant environ 12 0/0 en volume de SO² et la même quantité d'oxygène.

On chauffe d'abord l'appareil par le chauffage h par exemple le chauffage à gaz fig. 3) jusqu'à ce

qu'un thermomètre dans le couvercle de dessus D marque la température d'environ 300° C, après quoi on fait entrer tout le courant gazeux par A dans l'appareil. En dosant par des analyses consécutives SO² des gaz entrants et sortants, on constate l'effet pratique des conditions données et l'on règle en conséquence la température à l'intérieur de l'appareil de contact. On y arrive en orientant l'intensité et la température du courant réfrigérant à l'aide des soupapes V, V' et V'', et si cela est nécessaire du chauffeur G, de manière à amener la transformation la plus favorable de SO² en SO³.

Dans le cas admis ci-dessus, on y parvient en faisant entrer dans D environ 2/3 du courant gazeux total par A et 1/3 par V'' (fig. 3). La température dans D égalisée par le mélangeur N est alors d'environ 380° C, tandis que le thermomètre dans D' marque 234° C (fig. 3). Dans ce cas concret, la transformation est de 96 98 0/0 de la possibilité théorique, ce qui équivaut à une production de 48-50 kg. de SO³ en 24 h. : elle peut monter à 99 0/0 si l'on charge moins l'appareil de manière à prolonger le contact entre le gaz et la masse catalytique.

Un dernier perfectionnement introduit par la Société badoise consiste à éviter l'excès de pression nécessaire, dans les appareils précédents, pour forcer les gaz à circuler à travers la masse de contact. Dans ces appareils, on place l'amiante platiné dans des tubes plats; aussi faut-il, pour forcer les gaz à les traverser, une si forte pression que l'on doit recourir à une pompe. En outre, il est dit aussi que sous pression les gaz se combinent mieux, et les brevets qui précèdent sont libellés dans ce sens. Mais la Société a trouvé que l'avantage obtenu en travaillant sous pression est plus que compensé par l'augmentation des dépenses. Elle a cherché à ne pas dépasser la pression atmosphérique et, grâce au moyen qu'elle a employé, toute pression disparaît dans les tubes de contact et, par suite, les frais de compression sont réduits au minimum.

En consultant les figures 11 et 12 qui accompagnent le brevet, on voit que les tubes R, qui renferment la substance de contact, sont divisés en un grand nombre de compartiments à l'aide de plaques perforées au tamis. Sur chaque plaque on met la substance de contact, de manière à recouvrir les trous ou les mailles, et sur la partie annulaire entre le tube et le bord de la plaque. Le principe de l'appareil est tel que la pression exercée sur une couche de substance catalytique ne se transmet

pas aux suivantes, et, de plus, les couches sont disposées de telle manière que les gaz doivent passer forcément à travers la mousse de contact.

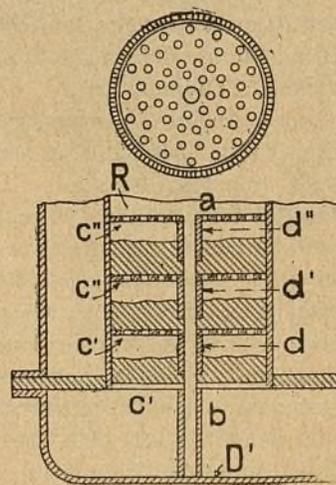


Fig. 11

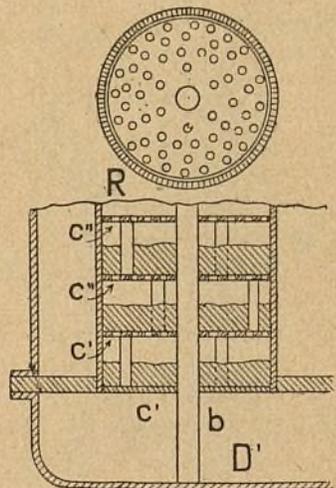


Fig. 12

Fig. 11 et 12. — Disposition intérieure des tubes renfermant la substance de contact. *a*, tringle de fer fixée sur le fond *D'* *b* tube court portant une 1^{re} plaque perforée *c'* recouverte de la substance. *dd'd''*, tubes annulaires ou trépiers supportant les plaques suivantes *c''c'''*.

Une tringle de fer *a* est fixée dans la partie *D'* et passe au milieu du tube *R*. On enfile un tube court *b* sur lequel repose une première couche de substance de contact disposée sur une plaque perforée ou grille, qui est recouverte également conformément aux indications précédentes. Sur cette plaque, on met un collier ou un tube court *d*, puis une autre plaque perforée et ainsi de suite. La pression supportée par la couche de substance

catalytique se transmet aux plaques, et de celles-ci aux tubes, et la substance catalytique en est soulagée d'autant.

Cette disposition des couches offre de plus en plus l'avantage de mélanger à chaque fois les gaz, en sorte que leur température s'égalise et que l'effet réfrigérant décrit dans les brevets précédents est augmenté. D'autres moyens peuvent être employés, mais le principe établi est le même. On peut se servir, comme l'indique la figure 12 des trépieds (*d, d' d''*) pour soutenir les plaques, au lieu de la tringle centrale et des petits colliers comme dans la figure 11.

Pour éviter l'agglomération de la substance catalytique et, par suite, l'augmentation de pression, il importe avant tout, quelque soit le procédé employé, de ne pas empêcher le refroidissement régulier qui est une des causes de réussite.

Dans ce qui précède, nous avons donné dans leur texte intégral l'ensemble des brevets qu'a pris la Société badoise pour cette nouvelle fabrication.

En résumé, les points importants à retenir sont les suivants :

1° Préparation de la masse du contact qui paraît être de l'amianté platiné ;

2° Purification rigoureuse des gaz réagissants ;

3° Maintien de la température de ces gaz à l'intérieur des chambres, de telle façon qu'elle soit intermédiaire entre la température nécessaire à la formation de SO^3 , et celle à laquelle ce corps se dissocie.

D'autres brevets ont été pris pour la fabrication de l'acide sulfurique par la méthode de contact, mais à part ceux pris par la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline (brevet français 275.927 et brevets allemands et anglais), aucun de ces procédés, ne semble être en mesure de rivaliser avec celui que nous venons de décrire.

A citer cependant le procédé de MM. Raynaud et Pierson (Br. 303.014) dont les principaux points sont les suivants :

1° Préparation de SO^2 par le procédé Winckler ou par combustion de soufre ou de sulfures ;

2° Purification de SO^2 par l'action d'une pression de 10 atm. suivie d'une détente brusque, ou en faisant agir des agents condensant les gaz, tels que le kieselgichr ou autres corps naturels ou artificiels, ou bien par un procédé chimique ;

3° Le corps catalytique est formé d'oxydes artificiels (*Ta. Ti. Tu. Va. Ni. Si. Zr. Mo*) chargés de noir de platine ;

4° On chauffe entre 300-700° C pour produire la catalyse et l'on règle la température en entourant la masse catalytique d'une substance bouillant à haute température comme la paraffine ;

5° On condense ensuite les gaz dans des chambres de condensation refroidies ; enfin on enlève SO^3 en réchauffant les chambres pour le faire fondre.

On a cherché à utiliser d'autres substances de contact comme le peroxyde de fer provenant du grillage des pyrites, ou le sexquioxycide de chrome (Br. français 280.393 ; Br. anglais 17.266 ; Br. allemands 107.995, 108.446 de la *Vereln Chemischer Fabriken*, à Mannheim).

EUGÈNE PETITGOUT
Ingénieur-Chimiste.

LE SUINT

Généralités

Historique. — La connaissance de ce produit qui recouvre la laine du mouton et de la chèvre est fort ancienne.

Dioscoride et Pline le Jeune en décrivent l'extraction et les applications thérapeutiques et cosmétiques, sous le nom : Oesypum.

Au XVI^e siècle jusqu'au début du XVIII^e, la médecine ainsi que la parfumerie comportaient de nombreuses applications du suint.

A partir de cette époque jusque vers le milieu du XIX^e siècle le suint est peu mentionné dans la littérature scientifique, et ce n'est guère que vers 1856 que les travaux de Chevreul sur sa composition et vers 1867 ceux de Vohl sur son importance industrielle qui déterminèrent une véritable renaissance de cet intéressant composé.

En 1868, Hartmann fit des communications complémentaires sur la nature du suint, Braun étudia les modes de traitement et d'épuration, Liebreich précisa sa valeur en thérapeutique, enfin les maisons Benno-Jaffe et Darmstaeder d'une part et la Norddeutsche Wollkaemmerei und Kammgarnspinnerei d'autre part contribuèrent en perfectionnant les procédés d'extraction et d'épuration à généraliser l'emploi de la lanoline.

Depuis de nombreux établissements se consacrant exclusivement au traitement du suint furent créés.

Les diverses communications sur ce produit sont très dispersées, tant celles ayant trait au point de vue analytique, que celles d'ordre industriel men-

ionnées exclusivement dans les nombreux brevets pris sur cette industrie. MM. Donath et Margosches ont publié récemment une étude fort complète sur la question (*V. Revue de Chimie Industrielle*, juin 1904, n° 138, p. 168) à laquelle nous empruntons les éléments de cet article.

Nous croyons que la coordination de ces divers travaux présentera un certain intérêt pour le lecteur, lui permettant de jeter un coup d'œil d'ensemble sur la chimie du suint.

Matière première. — La laine, matière première du suint, examinée au point de vue immédiat par Chevreul, a fourni pour l'espèce mérinos, à l'état brut et après dessiccation à 100°, la composition suivante :

Matière terreuse formant dépôt dans les eaux de lavage.....	26,06
Suint de laine soluble dans l'eau froide	32,74
Corps gras (solubles alcool).....	8,57
Matière terreuse fixée par les graisses	1,40
Laine proprement dite	31,23
	<u>100,00</u>

Au lieu d'épuiser la laine par l'eau, qui, outre les savons, entraîne une partie de l'insaponifiable, les sels des acides gras formant avec ce dernier des émulsions, on peut d'abord épuiser la laine séchée par l'éther qui dissout surtout les corps gras neutres et une petite quantité de savons, qu'on sépare par lavage de la solution étherée avec de l'eau à la température ordinaire.

De cette manière, les constituants de la laine sont classés en :

1. Corps gras (sol. éther);
2. Suint (sol. eau et partiellement dans alcool);
3. Laine proprement dite.

Citons quelques analyses pour illustrer ce qui précède, empruntée aux *Wagners-Jahresber.*, 1879:

	Laine du Mouton de Plaine (Maercker et Schulze)	Laine du Mouton de Rambouillet (Maercker et Schulze)	Laine poisseuse (Schulze et Barbieri)
Humidité.....	23,48 0/0	12,28 0/0	13,28 0/0
Graisse	7,17	14,66	34,19
Extractions successives :			
Sol. dans l'eau (suint).....	21,13	21,83	9,76
Sol. dans l'alcool	0,35	0,55	0,89
Sol. dans l'acide chlorhydrique étendue... ..	1,45	5,64	1,39
Sol. dans l'éther et l'alcool.....	0,29	0,57	—
Laine pure.....	43,20	20,83	32,11
Impuretés insolubles ...	2,93	23,64	8,38

De ces analyses on voit que la teneur en corps gras de la troisième espèce de laine est de beaucoup plus considérable que celle des deux autres ; par contre, les extraits des laines ordinaires contiennent beaucoup plus de savons alcalins. Selon les auteurs des analyses précitées, les savons présents facilitent la séparation des acides gras par le lavage ; c'est ce qui expliquerait également le désuintage imparfait obtenu par lavage avec les laines poisseuses.

Selon Herbig la teneur des laines en corps gras serait pour :

Laine brute de la Nouvelle-Zélande contiendrait environ 16,6 0/0 de corps gras ;

Laine brute d'Australie contiendrait environ 16 0/0 de corps gras ;

Laine brute de l'Amérique du Sud contiendrait environ 13,2 0/0 de corps gras ;

Laine brute de Russie (Laine poisseuse) contiendrait environ 6,6 0/0 de corps gras.

Heiden a publié une analyse de laine mérinos qui comportait les résultats suivants :

Eau.....	10,44 0/0
Graisse.....	27,02 »
Laine pure (fibre).....	59,60 »
Cendres.....	1,03
Matières terreuses.....	1,91 »

Les cendres ci-dessus analysées ont donné les résultats suivants :

Oxyde de fer	17,61 0/0
Chaux.....	23,91
Magnésie.....	5,81
Potasse	18,54
Soude	2,64
Acide carbonique.....	3,03
Chlore.....	0,79
Acide phosphorique ...	3,66
Acide silicique	24,57

Chimie des eaux de lavage. — Suivant Vauquelin, Chevreul, Ulbricht et Reich, Hartmann, etc., la partie des impuretés naturelles de la laine solubles dans l'eau, serait essentiellement composée de suint, d'oléate et de stéarate de potassium et de sels potassiques d'autres acides non volatils ainsi que de petites quantités de combinaisons alcalines d'acides volatils, tels l'acide acétique, valérianique, des chlorures, sulfates, phosphates, des sels ammoniacaux, etc. Les eaux de lavage des laines brutes sont en général alcalines par suite de la présence de carbonate potassique et suivant Hummel, de sels organiques du potassium. Il y a égale-

ment des laines dont les eaux de lavages sont totalement exemptes de carbonate potassique et qui contiennent des quantités notables de savons potassiques.

Ce dernier est applicable par l'action saponifiante du carbonate alcalin sur les corps gras de la laine, hypothèse qui, selon Schulze, concorderait avec la présence de cholestérine libre dans le suint.

La solution de suint évaporée et le résidu séché, contiendrait environ 60 0/0 de matière organique et 40 0/0 de substances minérales (sans CO²).

Maercker et Schulze analysèrent la cendre du suint et obtinrent les résultats suivants :

Potasse.....	58,94	63,45
Soude.....	2,76	traces
Chaux.....	2,44	2,19
Magnésie.....	1,07	0,85
Oxyde de fer.....	traces	traces
Chlore.....	4,25	3,83
Acide sulfurique.....	3,13	3,20
» phosphorique..	0,73	0,70
» silicique.....	1,39	1,07
» carbonique....	25,79	25,34

(provenant en majorité de la combustion des substances organiques).

Les analyses de ces cendres par Maumené et Rogelet concordent assez bien avec les résultats ci-dessus.

Toutefois il y a lieu de remarquer que Maumené a pensé pouvoir affirmer l'absence de soude dans le suint ; par contre, Jacquelin affirme en avoir toujours trouvé quelques pour cent dans les potasses du suint, fait confirmé par Balard, qui cependant émet un doute sur sa préexistence dans le suint ou sur son introduction accidentelle lors de la fabrication de la potasse.

En 1856, Chevreul a caractérisé dans le suint la présence de 29 composés différents, comprenant de nombreux acides dont la majorité est combinée au potassium et le reste à l'ammonium, calcium, magnésium, etc. Parmi ces acides, Chevreul a caractérisé un type nouveau, qu'il nomma acide alinique.

A. Buisine a très particulièrement étudié le suint et selon ce dernier les eaux de lavage contiendraient : de l'acide carbonique libre, du carbonate ammonique (provenant de la décomposition de l'urée), du carbonate potassique (provenant d'une espèce de fermentation de certains éléments du suint).

Comme acides gras, cet auteur a caractérisé :

Les acides acétique, propionique, butyrique, valérianique, caproïque, cœnanthylique, caprique, stéarique, oléique et cérotique ; ces acides existant à l'état de sels potassiques.

Parmi les autres composés définis, l'auteur a trouvé : l'acide benzoïque (provenant de la décomposition de l'acide hippurique), l'acide lactique, hippurique, oxalique, succinique, glyocolle, leucine, tyrosine, des corps gras émulsionnés, du phénol (à l'état phénysulfate de potassium), et certaines substances colorantes.

Les eaux de lavage récentes contiennent peu d'ammoniaque ; par contre, après un repos prolongé, la teneur en ce composé augmente notablement, cette teneur variant de 0,38 gr. AzH³ par litre au début à 2,40 gr. par litre au bout de 10 mois, exemple numérique se rapportant à une eau de désuintage de densité 1,1 et donnant un résidu de 206 gr. par litre. L'ammoniaque se trouve à l'état de carbonate (provenant de la décomposition de l'urée dans le suint).

Buisine a également découvert dans ces eaux la présence de monométhylamine et triméthylamine, contenues dans la proportion de 4 p. de la première et 1 p. de la dernière pour 95 p. d'ammoniaque. La formation des acides organiques volatils sous l'influence des microorganismes dans les eaux de désuintage atteint son point culminant au bout de 8 à 10 jours.

M. A. Buisine sépare ces acides qui sont à l'état de sels potassiques en évaporant les eaux à sec, épuisant le résidu par l'alcool, décomposant la solution alcoolique par l'acide phosphorique et distillant à l'aide de la vapeur d'eau. Les acides libérés sont ensuite éthérifiés par éthylation et ces derniers fractionnés puis saponifiés.

Utilisation des eaux de lavage. — De nombreux procédés ont été proposés pour l'utilisation des eaux de lavage, mais peu d'entre eux ont reçu la sanction de la pratique. Parmi ces derniers il faut signaler l'extraction de la potasse, proposée par MM. Maumené et Rogelet en 1859.

Cette opération se faisait par l'évaporation à sec des eaux, calcination de l'extrait sec dans des cornues à gaz avec production d'une part de gaz d'éclairage et d'autre part d'un résidu fournissant par lessivage la potasse brute.

Encore aujourd'hui on traite le suint en vue des sels de potasse, seulement cette fabrication est combinée avec l'extraction des corps gras conte-

nus. Le rendement en potasse brute est de 142 kil. environ par 5.000 kil. de laine lavée et sa composition moyenne est de :

K ² CO ³	78,5 0/0
KCl	5,7
K ² SO ⁴	2,8
Na ² SO ⁴	4,6
Matières insolubles...	5
» organiques..	3

MM. Legrand et Dubernard ont proposé d'extraire l'ammoniaque du suint ; M. Havrez a développé un procédé de transformation des composés en cyanure jaune et en cyanure potassique.

Selon cet auteur la distillation sèche du suint fournit un résidu constitué par un mélange très intime de carbonate de potassium et de charbon très azoté, qui mélangé avec de la limaille de fer donne un très bon rendement en ferrocyanure.

Plus tard MM. Havrez et Bailly brevetèrent un procédé de fabrication de salpêtre avec le suint.

MM. A. et P. Buisine dans le cours de leurs travaux scientifiques indiquèrent un procédé d'extraction de l'acide caprique des eaux de lavage.

M. Wingfield a élaboré un procédé d'extraction de la suintine et de la séparation de certains produits destinés comme lubrifiants ou comme graisse pour cuirs.

Récemment MM. A. et P. Buisine proposèrent un procédé industriel d'extraction des acides organiques volatils des eaux de désuintage. Ce procédé consiste à distiller dans un courant de vapeur ces eaux abandonnées à la fermentation et additionnées d'une quantité d'acide sulfurique.

On peut, à côté de ces acides, extraire des quantités notables d'ammoniaque et cela sans perte en carbonate potassique.

Le mélange des acides gras volatils peut, suivant MM. Buisine, être utilisé à la fabrication d'acétones (méthylacétone et homologues supérieurs). Ce mélange d'acétones connu sous le nom d'huile d'acétone, a été proposé comme dénaturant de l'alcool.

M. Margosches a fait une étude complète sur ces acétones, au point de vue de la fabrication, des essais, des emplois dans la *Zeitschrift für Gesamte Textil industrie*, 3; 1899-1900, p. 689 et 685, à laquelle nous renvoyons le lecteur.

Dégraissage de la laine. — Le dégraissage de la laine est opéré de deux manières différentes, soit par extraction au moyen d'un dissolvant volatil, soit par lavage au moyen de savon, de soude, etc.,

Pour mémoire il y a lieu de mentionner le lavage de la laine sur le dos de l'animal.

Emploi de dissolvants volatils. — Un des premiers solvants préconisés a été le sulfure de carbone. — De nombreux modes d'emploi ont été recommandés, toutefois la pratique ne les a pas adoptés, le sulfure de carbone présentant de graves inconvénients. — D'une part ce dissolvant n'enlève pas seulement les corps gras de la laine, mais attaque également les composés sulfurés qui y sont contenus et selon Jacobsen le jaunissement de la laine ainsi traitée est dû à la décomposition des composés ferrugineux qui y sont contenus, et qui pas plus que les alcalis ne sont enlevés par le sulfure de carbone.

En outre la laine par ce traitement devient dure, et si on chasse le dissolvant par élévation de température (l'emploi d'un courant d'air à froid déterminerait de trop notables pertes en sulfure), la laine perd sa souplesse et devient cassante, ce que de Hall attribue à une altération chimique de la laine.

Enfin les dangers d'incendie et les dangers au point de vue hygiénique ont déterminé l'industrie à rechercher d'autres dissolvants.

Vers 1871, Richtes propose l'alcoolamylique qui a donné de bons résultats, mais dont l'emploi a dû être abandonné par suite des pertes notables en solvants.

En 1873, Jean recommande l'emploi de la benzine, comme n'altérant ni la souplesse, ni la blancheur de la laine.

En 1878, Braun a breveté un procédé de dégraissage au moyen de l'éther.

Après désuintage et enlèvement des impuretés au moyen d'un lavage à l'eau, cette dernière est expulsée par un rinçage à l'alcool, auquel succède le traitement proprement dit à l'éther. — Après séparation de la liqueur étherée des corps gras, l'excédent de l'éther est chassé par un nouveau rinçage à l'alcool, suivi d'un lavage à l'eau. — Ces traitements successifs ont lieu dans un appareil clos, qu'un jeu de robinets permet de mettre en relation avec un des récipients contenant les liquides précités.

Récemment on a proposé d'employer l'essence légère de pétrole, qui par pompage est envoyée à travers la laine dissolvant tous les corps gras sans altérer la fibre et permettant d'obtenir le suint à l'état de pureté. — Une installation exploitant ce

procédé traiterait 500.000 livres de laine avec un rendement de 80.000 livres de suint pur.

Diverses autres méthodes d'extraction ont été proposées, mais n'ayant pas reçu la consécration industrielle nous ne croyons pas devoir y insister.

En ce qui concerne les appareils employés ou proposés pour l'extraction du corps gras, ils sont fort nombreux et en général semblables à ceux qui servent au traitement des graines oléagineuses.

Leur description complète ne rentre pas dans le cadre d'un résumé succinct et nous renvoyons le lecteur que la question intéresse aux ouvrages spéciaux de Schaedler, Bornemann, Dammer, etc.

Comme type de ce genre d'appareils nous résumerons schématiquement ceux de Merz, de Wegelin et Huebner et celui de Hirzel.

L'appareil de Merz très simple comme construction est analogue quant au fonctionnement à l'appareil de laboratoire de Soxhlet.

Il se compose de deux récipients : l'extracteur et le condensateur. — L'extracteur est séparé en deux compartiments au moyen d'une double paroi, le compartiment supérieur étant destiné à recevoir la matière à épuiser, le compartiment inférieur servant à l'évaporation du dissolvant à fur et mesure de l'arrivée de la solution du corps gras. — Comme dans l'appareil Soxhlet un tube trop plein formant siphon sert à l'écoulement automatique de la solution du corps gras lorsqu'elle atteint un certain niveau dans le compartiment supérieur. Cet extracteur est complété par un trou d'homme, par un serpentin de chauffage à la vapeur du compartiment inférieur, par deux tuyaux d'injection directe de vapeur sèche, par un niveau, par un serpentin circulant au sommet du compartiment supérieur et faisant office de réfrigérant ascendant grâce à un courant d'eau froide qui provient du réfrigérant et qu'on y fait circuler ; enfin d'un tuyau raccordant le compartiment inférieur au serpentin du réfrigérant.

Ce dernier est un récipient divisé également en deux compartiments au moyen d'une cloison. — Le compartiment supérieur contient un serpentin destiné à la condensation des vapeurs du dissolvant provenant du tuyau de raccordement, mentionné ci-dessus, ce serpentin étant refroidi par un courant extérieur d'eau froide qui s'échappant de ce compartiment circule à l'intérieur du serpentin condensateur situé à la partie supérieure de l'extracteur et qu'il fait office de réfrigérant ascendant. — Un robinet à trois voies permet de diviser ce courant

d'eau à l'extérieur sans passage par le serpentin de l'extracteur.

Le dissolvant condensé dans le compartiment supérieur du condensateur est recueilli dans le compartiment inférieur en relation au moyen d'un tuyau qui les relie, permettant quand il y a lieu le retour du dissolvant dans ce dernier.

Une soupape de sûreté et un niveau complètent le condensateur.

Sa mise en fonctionnement se fait en garnissant par le trou d'homme le compartiment supérieur de l'extracteur de matière à épuiser, dans le cas présent de laine et lors de la première opération le dissolvant est introduit par la même voie.

On lâche la vapeur dans le serpentin inférieur, ce qui fait distiller le dissolvant qui passant entre les doubles parois de l'extracteur et retombe à l'intérieur du compartiment supérieur en échauffe le contenu après condensation au contact des parois du serpentin supérieur se chargeant de la matière grasse.

Lorsque le dissolvant a atteint un certain niveau à l'intérieur de ce compartiment, le trop plein le siphonne dans le compartiment inférieur, d'où il redistille en parcourant le même chemin, et ainsi de suite.

Un petit robinet latéral fixé sur le siphon permet d'arrêter cette première partie du traitement, lorsqu'on s'assure que la liqueur siphonnée ne contient plus de corps gras. Alors on opère l'écoulement du courant d'eau froide directement du compartiment supérieur du condensateur à l'extérieur, sans passage par le réfrigérant supérieur de l'extracteur, cela par une rotation du robinet à trois voies mentionné plus haut et on distille le solvant au moyen du serpentin inférieur de chauffe à travers le tuyau de raccord de l'extracteur et du condensateur dans le compartiment duquel il s'accumule.

Le résidu de la distillation est le corps gras extrait, qu'on débarrasse par injection de vapeur directe de toute trace résiduelle de dissolvant.

L'appareil est alors purgé par un robinet ad hoc et la laine épuisée retirée et remplacée par une nouvelle provision de marchandise à traiter. Le dissolvant est amené au moyen du tuyau de communication du compartiment inférieur du condensateur et de l'extracteur dans le compartiment supérieur de ce dernier c'est-à-dire la laine à traiter par la rotation d'un robinet et l'opération recommence.

La soupape de sûreté sert à l'échappement de l'air intérieur et des gaz incondensables. D'autre part aucun excès de pression n'est à redouter, car si cela se produisait l'équilibre serait promptement établi par refroidissement et condensation des vapeurs au contact des parois extérieures du serpentín supérieur de l'extracteur, l'excédent de réfrigération ayant plutôt tendance à produire le vide. D'ailleurs l'équilibre convenable est facile à maintenir par le réglage du chauffage et de la réfrigération. La capacité de cet appareil varie de 1 à 10 mètres cubes.

La densité du dissolvant n'a pas d'importance (l'essence de pétrole par exemple étant un mélange de nombreux carbures de densité différente) ; sa séparation par distillation étant complète.

Les appareils à épuisement de Wegelin et Huebner sont basés sur le même principe et comportent des dispositifs pour traitement à froid et à chaud.

Le modèle à épuisement à froid se compose schématiquement d'un extracteur à faux fond. Cet extracteur est pourvu d'un trou d'homme raccordé au moyen d'une tuyauterie à un serpentín installé dans la partie supérieure d'un récipient partagé à l'aide d'un double fond en deux compartiments, le compartiment inférieur servant à l'emmagasinage du distillat condensé provenant du serpentín. Ce compartiment inférieur auquel est fixé un indicateur de niveau est relié à la partie supérieure de l'extracteur. D'autre part l'extracteur est pourvu d'un tube latéral d'écoulement du solvant chargé des corps gras et de tubes intérieurs d'injection de vapeur. Ce tube d'écoulement amène la solution des corps gras dans un troisième récipient distillatoire relié également au serpentín du condensateur. A l'intérieur de ce récipient est placé un serpentín destiné à la distillation du dissolvant au moyen de vapeur, et à sa partie inférieure un robinet de purge.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : L'extracteur est chargé de laine à épuiser par le trou d'homme ; ce dernier fermé on introduit du compartiment inférieur du condensateur la quantité nécessaire de dissolvant. Ce dernier traverse la laine passe à travers le faux-fond et le tube latéral d'écoulement dans le récipient distillatoire, d'où il est distillé à la vapeur et accueilli dans le compartiment inférieur du condensateur ; et ensuite il s'écoule de nouveau dans l'extracteur parcourant le même cycle, jusqu'à ce qu'un échantillon

prélevé sur le tube d'écoulement prouve que l'épuisement est terminé. On interrompt au moyen d'un robinet l'admission du dissolvant dans l'extracteur et on soutire tout le contenu de ce dernier au moyen d'une conduite partant du fond et le reliant directement au récipient distillatoire.

Ensuite on injecte de la vapeur dans l'extracteur pour entraîner les dernières traces du dissolvant, qui se condensent dans le serpentín et sont recueillies avec l'eau de condensation dans le compartiment inférieur du condensateur.

L'opération terminée, on remplace la matière épuisée par de la laine nouvelle, on décante l'eau condensée du solvant et enfin les corps gras soutirés du récipient distillatoire après séparation des dernières traces du dissolvant.

L'appareil est ainsi prêt pour une nouvelle opération.

La capacité de ce modèle varie de 50 litres à 4.000 litres.

Les appareils de Hirzel sont disposés de manière analogue aux précédents, accompagnés d'une pompe destinée à chasser le contenu de l'extracteur dans le distillatoire et à la fin de l'opération à activer la dessiccation de la matière épuisée en déterminant un vide.

(A suivre).

N. CHERCHEFFSKY.

Les emplois industriels de l'azote atmosphérique

(Suite et fin).

Cyanures

Depuis l'emploi du cyanure de potassium dans le traitement des minerais aurifères, la fabrication de ce produit est devenue des plus importantes, et, pour répondre aux demandes de plus en plus pressantes des consommateurs, les industriels ont dû progressivement améliorer leurs méthodes de production. Ces transformations successives ont naturellement été le point de départ de nombreuses recherches, tant au point de vue théorique que pratique, sur les conditions qui président à la formation des cyanures, et, comme dans toutes les questions industrielles, la rapidité est souvent un facteur important du succès, une véritable fièvre s'est emparée des chercheurs ; aussi ne faut-il pas s'étonner du nombre considérable de procédés de fabrication qui ont été imaginés depuis une di-

zaine d'années. Le résultat de ces travaux est considérable et bien que la question ne puisse pas, à l'heure actuelle, être considérée comme résolue il n'est pas niable que ces efforts aient fait accomplir de réels progrès à cette branche spéciale de l'industrie chimique.

Pour des raisons qu'il nous est difficile d'apprécier, étant donné le secret qui entoure cette fabrication, l'Angleterre et l'Allemagne sont les seuls pays producteurs et vendeurs de cette matière première, aussi cette concurrence étrangère modifie pour nous profondément l'aspect de la question puisqu'avant même de songer à lutter contre cette concurrence, nous devons tout d'abord doter notre Industrie Nationale d'une branche qui lui fait presque totalement défaut. Cette situation particulièrement désavantageuse de notre pays fut même, il y a quelques années, le sujet d'une lettre adressée par M. le Ministre du Commerce au Président de la Chambre Syndicale des Produits Chimiques, lettre dans laquelle il signalait à l'attention des chimistes et des industriels les débouchés importants offerts au commerce du cyanure de potassium par son emploi dans l'extraction de l'or.

De nombreuses tentatives ont été entreprises pour atteindre ce desideratum et il faut convenir que la question est actuellement dans une période d'évolution très intéressante d'où jaillira dans un avenir prochain le procédé réellement industriel de fabrication du cyanure de potassium ; le seul regret que nous puissions formuler à ce sujet consiste en ce que les Anglais et surtout les Allemands paraissent non seulement conserver, mais augmenter les avantages qu'ils avaient sur nous à la suite de récents essais qu'ils ont effectués et dont les résultats ont été tout à fait satisfaisants.

Nous avons, dans une série d'articles qui ont paru sur la question dans la *Revue de Chimie Industrielle*, exposé les raisons qui nous ont conduit à admettre que seuls les procédés dits synthétiques devaient conduire à la solution industrielle de la fabrication des cyanures, la tendance actuelle des essais entrepris semble donner quelque valeur à cette opinion ; comme ces procédés ont tous un point commun, la fixation de l'azote sous forme de composés cyanés, leur étude rentre bien dans le cadre de notre sujet, aussi allons-nous exposer aussi complètement que possible ces différentes méthodes de fabrication.

Le rôle de l'azote dans les cyanures est très important, et de plus, c'est celui des constituants de

ces composés le plus difficile à fixer étant données ses propriétés négatives ; cette fixation de l'azote est du reste la partie la plus délicate à réaliser industriellement, elle est toujours la source de pertes au cours de fabrication, occasionnant par cela même de mauvais rendements. Aussi a-t-on été obligé, pour ne pas augmenter dans des proportions excessives le prix de revient du produit final, de s'adresser à des corps azotés assez bon marché. Tour à tour les composés organiques azotés, l'ammoniaque et l'azote atmosphérique ont été utilisés et de ces trois sources d'azote la dernière est celle donc l'emploi serait le plus avantageux.

Ce cas particulier de la fixation de l'azote atmosphérique est celui qui nous intéresse le plus spécialement dans notre étude, cependant pour donner à la question tout le développement qu'elle comporte nous sommes obligés avant d'aborder directement notre sujet de passer une revue générale et critique des procédés de fixation de l'azote pris sous les deux autres formes citées plus haut ; il y a en effet un lien inséparable entre tous ces différents procédés et il est difficile de faire un exposé particulier des uns ou des autres sans détruire l'enchaînement des idées dont ils sont la manifestation.

Le premier procédé de fabrication des cyanures par la calcination des matières organiques azotées en présence de carbonate alcalin fut longtemps, malgré ses imperfections et l'empirisme assez barbare auquel il est soumis, le seul utilisé.

L'étude approfondie des réactions mises en jeu dans ce procédé est due en grande partie à Karmrodt et c'est grâce aux travaux de ce savant que nous pouvons discuter la valeur de ce mode de fabrication.

Toutes les matières organiques azotées, végétales ou animales, sont susceptibles d'être utilisées, dans la fabrication des cyanures. Toutefois comme ces matières ont, en général, une grande valeur, en raison de leur emploi dans l'alimentation ou dans d'autres industries, elles ne peuvent être économiquement utilisées pour une préparation qui ne met en valeur que leur carbone et leur azote. Ce sont donc des produits de rebuts qu'il est nécessaire d'utiliser.

La teneur en azote de ces substances étant relativement faible par rapport à la proportion du carbone contenu dans ces matières organiques, on soumet préalablement ces produits à une calcina-

tion ménagée pour obtenir un charbon azoté beaucoup plus riche en azote, et bien que dans cette opération les $3/4$ au moins de l'azote soient perdus sous forme d'ammoniaque on a encore avantage à la pratiquer.

Cette perte d'azote n'est malheureusement pas la seule et dans les essais les mieux conduits Karmrodts a trouvé que la proportion d'azote réellement utilisée pour la formation du cyanure n'est que le cinquième et même le septième de la quantité totale, la perte se trouvant par suite être de $4/5$ à $6/7$.

Cette imperfection ne concerne que l'azote, si on y ajoute le mauvais rendement au point de vue du carbonate alcalin utilisé et les pertes de cyanure par volatilisation à la température employée il est facile de concevoir que le premier procédé a toujours été loin de donner de bons résultats. Il a pu, à une époque où l'emploi des cyanures était presque nul suffire à la consommation, mais à l'heure actuelle il est complètement insuffisant malgré les perfectionnements dont il a été l'objet.

La seconde source d'azote utilisée est l'ammoniaque qui contient les $14/17$ de son poids d'azote et la plupart des procédés basés sur l'emploi de ce gaz reposent sur l'action de l'ammoniaque sur le charbon à haute température ; il se forme dans ces conditions une certaine quantité de cyanure d'ammonium.

Naturellement il y eut entre ces deux modes généraux de fabrication une période de transition représentée par les travaux de Brunquell, de Karmrodts et de Lucas sur la transformation des sels ammoniacaux en cyanures.

Dans ces procédés, les auteurs tentèrent de transformer tout d'abord l'azote des matières organiques en ammoniaque ou sels ammoniacaux et d'utiliser exclusivement ces sels ammoniacaux pour l'obtention des cyanures ; ce n'est que devant l'insuccès de ces opérations que l'on abandonna complètement l'emploi des matières organiques azotées pour utiliser l'ammoniaque comme source d'azote.

L'idée d'employer l'ammoniaque dans la fabrication des cyanures n'est pas neuve et il y a longtemps que les auteurs s'occupèrent de cette question.

En principe tous les procédés imaginés sur ce sujet ont eu pour point de départ la production de cyanure d'ammonium par l'action de l'ammoniaque sur le charbon à haute température. Le point faible des essais entrepris dans cette voie réside

exclusivement dans la difficulté de manipulation d'un gaz aussi volatil que l'ammoniaque, on pouvait espérer que la richesse de l'ammoniaque et azote et son prix relativement peu élevé permettraient une exploitation avantageuse, il n'en n'a rien été. Néanmoins la question est toujours à l'étude et il est à notre connaissance une installation tout à fait récente aux environs de Paris qui s'est établie sur des principes analogues, l'avenir nous apprendra si le procédé mis en œuvre a pu résister mieux que ses aînés à la sanction industrielle. Nous ajouterons de plus que, en Allemagne, la question vient également l'objet de certains essais dans une voie assez différente il est vrai, et dont les résultats ne sont pas encore connus. La réaction sur laquelle reposent ces nouveaux procédés n'est pas nouvelle non plus et il y a longtemps qu'elle avait été indiquée par Gay-Lussac et Thénard.

Voici en quoi elle consiste : si on fait passer sur du sodium ou du potassium un courant de gaz ammoniac sec, on obtient un composé défini, un amidure alcalin qui donne avec le charbon ou des composés carbonés appropriés des cyanures correspondants.

Ce principe est effectivement le point de départ de plusieurs brevets récemment pris par quelques maisons allemandes.

Une autre solution de la question a été également mise en œuvre par M. Gelis et repris il y a bientôt vingt ans par MM. Gunzburg et Tcherniac, elle consiste à produire les cyanures au moyen de l'azote ammoniacal par voie détournée et production intermédiaire de sulfocyanure. Ces procédés bien qu'ayant donné industriellement de bons résultats n'ont cependant pas permis de lutter contre la concurrence étrangère.

Peut-être l'emploi de l'ammoniaque deviendra-t-il avantageux lorsque ce gaz sera produit synthétiquement et économiquement au moyen de l'azote atmosphérique ; c'est là, selon nous, que se trouve l'avenir de la question et nous verrons que les nombreux essais entrepris dans cette voie sont des plus encourageants.

Nous allons entreprendre la description de cette troisième méthode de fabrication.

Il est nécessaire, pour étudier d'une façon complète la fixation de l'azote sous forme de cyanure, de se rendre compte du processus chimique d'après lequel a lieu cette combinaison. Nous n'avons pas l'intention de fixer ici d'une façon absolument défini-

nitive ce que l'on appelle assez improprement d'ailleurs la « *théorie des cyanures* », théorie qui, du reste, est impossible à établir, quant à présent, nous voulons simplement exposer les différentes manières pouvant permettre d'expliquer les résultats obtenus ; ce côté de la question est encore bien obscur et il n'est pas douteux qu'une étude approfondie des réactions qui sont possibles dans un système de corps tels que celui formé, l'ensemble C, Az, K, doit sinon amener à la découverte du véritable procédé de fabrication des cyanures, mais du moins limiter le champ des investigations dans un espace assez restreint.

A notre connaissance, aucune étude analogue n'a encore été tentée, on trouve çà et là épars dans la littérature chimique des cyanures des notes plus ou moins succinctes sur la question, ce sont ces notés que nous allons réunir dans un ensemble aussi parfait que possible.

Si nous envisageons le système de corps.

C Az K

donnant par des procédés appropriés le composé final CAzK. Quelles sont les différentes manières qui *permettent* d'expliquer la formation de ce cyanure de potassium ?

Trois cas se présentent :

1° On peut admettre que le carbone s'unit tout d'abord à l'azote en présence du métal alcalin pour donner naissance à du cyanogène CAz, cyanogène qui se transformerait au fur et à mesure de sa formation en cyanure de potassium ;

2° L'azote peut former d'abord avec le métal alcalin un azoture qui se transformerait en cyanure par l'action du carbone ;

3° Enfin le carbone peut s'unir au potassium pour former un carbure, lequel fixant à son tour l'azote, engendrerait le cyanure.

Un certain nombre de faits viennent tour à tour favoriser l'une ou l'autre de ces manières de voir, tandis qu'au contraire, il en est d'autres qui viennent les contredire.

La combinaison de l'azote et du carbone en présence du métal alcalin sembla tout d'abord expliquer facilement ce phénomène. On sait en effet que dans l'ancien mode d'obtention des cyanures, ce dernier ne se forme que lorsque la température est voisine de celle à laquelle le carbonate de potasse est réduit à l'état métallique et que c'est grâce à la présence de ce métal que la combinaison C + Az s'effectue. A l'appui de cette explication, on fait remarquer que le cyanure de sodium se forme

beaucoup plus difficilement que celui de potassium, le carbonate de soude étant moins facilement réductible que le carbonate de potasse. Il en serait de même si au lieu des carbonates on utilise les alcalis caustiques comme véhicules du métal alcalin. De plus il est un fait connu que le cyanogène et l'oxygène ne peuvent coexister dans un même milieu ce qui nécessite la réduction préalable des composés oxydés. Enfin on sait, par expérience que si on fait passer sur du carbone porté à température convenable un courant d'azote et que le résultat de cette opération vienne à son tour en contact avec du potassium fondu, il ne se forme pas de cyanure ; ce fait démontre bien que la présence de métal alcalin est nécessaire pour effectuer la combinaison.

De l'ensemble de ces résultats il paraît surabondamment démontré que le métal alcalin est nécessaire et suffisant pour effectuer la formation du cyanure, mais alors comment expliquer la formation du cyanure de baryum par l'action de l'azote sur un mélange de baryte et de charbon à une température beaucoup plus basse que celle nécessaire pour la production des cyanures alcalins, le baryte étant irréductible par le charbon dans les conditions de l'expérience ? Comment également expliquer la production des cyanures par l'action du carbone sur les azotures ou par l'action de l'azote sur les carbures ?

Il y a évidemment une lacune dans cette interprétation des phénomènes.

La formation intermédiaire de l'azoture permet également de se rendre compte de la formation des cyanures bien que les faits n'aient pas été prouvés expérimentalement.

Quant à la production des carbures, on sait depuis longtemps qu'il est possible de transformer ces carbures en cyanures par l'action de l'azote dans des conditions déterminées.

Ce mode opératoire qui s'effectue assez bien avec les carbures alcalino-terreux peut sans doute donner lieu à des résultats analogues avec les carbures alcalins mais le fait n'a pas, en dépit des nombreux brevets pris sur ce sujet, encore été démontré par expérience.

L'ensemble de ces considérations nous indique bien la difficulté de la question et encore nous n'avons considéré que les réactions pouvant prendre naissance dans un système réduit à sa plus simple expression, puisqu'il ne comporte que les éléments simples C, Az, K. Cette difficulté sera

donc, *à fortiori*, beaucoup plus importante dans le cas où le carbone, l'azote et le potassium doivent entrer en réaction sous forme de composés définis; il faudra tenir compte des différentes actions secondaires pouvant exister dans ce système complexe et dans ce cas la solution du problème est évidemment beaucoup plus difficile. Il n'est pas douteux que l'application des données thermo-chimiques à l'étude de ces phénomènes doit rendre de précieux services, malheureusement le cadre de notre sujet ne nous permet pas, pour l'instant du moins, de donner à ce point de vue toute l'extension qu'il comporte, nous nous contenterons purement et simplement de le mentionner en signalant l'intérêt qu'il présente.

La conclusion de cet exposé est assez facile à établir : le procédé de fabrication industrielle du cyanure de potassium sera réellement trouvé lorsqu'il sera possible de combiner directement et d'une façon économique les trois éléments C, Az, K, dans une seule opération donnant du premier coup le résultat cherché.

De ces éléments il en est deux le charbon et le potassium, que l'on trouve facilement, le troisième l'azote bien que très répandu à la surface du globe est assez difficile à produire à l'état de gaz simple, et seul l'air atmosphérique pourra devenir une source d'azote réellement avantageuse le jour où il sera permis d'extraire cet azote par des procédés économiques.

Ainsi il y a déjà longtemps que les chercheurs ont songé à utiliser l'air atmosphérique dans la fabrications des cyanures et ce sont les procédés qui ont été imaginés dans cette direction que nous allons étudier à présent.

Le fait que le cyanure de potassium peut être fabriqué directement au moyen de l'air atmosphérique a été établi par le professeur Clark en 1837. En examinant une efflorescence qui s'était produite près des orifices de quelques hauts-fournaux situés sur la Clyde, il constata qu'elle était constituée presque entièrement par du cyanure de potassium. Plus tard, en 1843, Redtenbacher observa le même phénomène dans les fournaux de Mariazell en Styrie et à peu près à la même époque Broméus fit une découverte analogue dans certains hauts-fournaux du Harz.

Ces observations n'eurent du reste aucune suite et c'est en 1845 que Bunsen et Playfair entreprirent une série de recherches qui eurent comme conclu-

sion l'explication de la formation de ces efflorescences de cyanure de potassium.

Ces auteurs établirent d'une façon absolument nette que le cyanuré était formé aux dépens de l'azote atmosphérique et ce résultat fut confirmé par les travaux de Lewis, Thompson de Desfosses de Fownes et de Young. Néanmoins l'exactitude de ces données fut contestée par différents chimistes, en particulier par Erdmann et Marchand puis par Wöhler, lorsque Riecken par des expériences d'une grande précision fut amené à confirmer entièrement les travaux de Bunsen. Les expériences de Riecken furent d'ailleurs également vérifiées par celles de Delbrück.

Ces faits étant établis on chercha immédiatement à les prendre pour base d'un procédé pratique pour la fabrication industrielle du cyanure de potassium et de nombreux brevets furent pris sur ce sujet principalement en Angleterre. Les principaux sont ceux du Newton (1843) de Swindel (1845), de Bromwell (1847) etc.

En France, on ne tarda pas à entrer dans la même voie ; en 1846, Ertel d'abord, puis Armengaud se firent breveter pour des procédés analogues à ceux des brevets anglais, et qui n'en différaient qu'en ce que l'air saturé d'humidité était forcé de traverser un générateur où les gaz développés, très riches en hydrogène, rencontraient du charbon, imprégné de potasse et chauffé au rouge.

Antérieurement à ce procédé Possoz et Boissière (1843) avaient tenté dans leur usine de Grenelle de mettre en pratique ces nouveaux modes de fabrication mais leur procédé qui n'était pas encore arrivé à la forme industrielle désirable fut impuissant à soutenir la concurrence et il durent renoncer à son exploitation.

La question semblait être abandonnée lorsqu'elle fut reprise il y a une dizaine d'années et depuis de nombreux procédés ont été imaginés pour fixer l'azote atmosphérique sous forme de cyanures.

Dans l'énumération qui va suivre nous indiquerons les principaux brevets pris sur ce sujet en suivant l'ordre chronologique.

Procédé de préparation des cyanures alcalins ou alcalino-terreux de R. de Lambilly, brevet allemand L. 6377, 14 novembre 1890.

Il consiste à préparer les cyanures alcalins ou alcalino-terreux au moyen d'un mélange d'azote, extrait de l'air atmosphérique, et du gaz d'éclairage, auquel on a enlevé la plus grande partie de son hydrogène, que l'on dirige sur un mélange,

chauffé à température convenable, de l'oxyde anhydre dont on veut obtenir le cyanure, avec de la chaux et du charbon.

L'extraction de l'azote de l'air atmosphérique s'effectue en faisant passer ce dernier sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge; l'oxyde de cuivre ainsi obtenu est de nouveau ramené à l'état métallique au moyen du gaz d'éclairage qui se trouve par ce fait presque entièrement déshydrogéné, l'opération est par cet ensemble de réactions rendue continue.

Pour obtenir les alcalis ou terre alcaline à l'état d'oxydes anhydres, l'auteur caustifie les carbonates correspondants par simple chauffage dans un vide aussi grand que possible; la caustification se fait pour les alcalino-terreux par dissociation et c'est sur l'oxyde anhydre ainsi obtenu auquel on mélange de la chaux et du charbon que l'on fait passer les gaz obtenus précédemment. La température nécessaire est le rouge blanc et les gaz sont envoyés sous une légère pression de 10 à 15 centimètres de mercure.

Procédé de D. Gilmour à Glasgow (Br. allemand G. 8.475, 27 sept. 1893)

Ce procédé consiste à obtenir des composés cyanogénés par l'action de l'azote extrait de l'air sur un mélange d'alcali carbonaté ou caustique, ou d'une terre alcaline et de charbon porté à 1.000°. Le cyanure formé est extrait par lixiviation à l'eau, et l'acide cyanhydrique de ce cyanure est déplacé par un courant d'acide carbonique obtenu par la combustion du charbon dans un courant d'air. Cette opération fournit, d'une part, le courant d'azote non mélangé d'oxygène nécessaire pour la première réaction, et, d'autre part, régénère le carbonate alcalin ou alcalino-terreux utilisable à nouveau pour une opération suivante.

L'acide cyanhydrique ainsi obtenu est combiné avec les bases dont on veut obtenir les cyanures correspondants.

Procédé de Young à Glasgow (Br. anglais 24.856, 27 déc. 1893)

Le cyanure s'obtient en faisant passer un courant d'air et de vapeurs hydrocarbonées sur le mélange suivant porté à haute température.

Alcali caustique ou carbonaté.	4 parties
Terre alcaline caustique ou carbonatée.	1 —
Coke ou charbon de terre.	2 —

l'opération étant terminée on recueille le cyanure par lixiviation.

Pour mémoire nous mentionnerons les procédés

de Hornig de Dresde (Br. allemand H. 15.467, 5 avril 1894) et celui de Readmann (Br. français 243.129, 26 novembre 1894) et celui de William Donnell Mackey (Br. français, 243.136, 25 novembre 1894) qui n'ont rien de particulier et reposent sur des principes analogues aux précédents.

C'est à cette époque que nous trouvons le procédé de MM. Frank et Caro et les nombreux brevets qu'ils prirent à ce sujet. Le mode opératoire préconisé par les auteurs montrant un réel perfectionnement, nous insisterons plus longuement sur ce procédé.

Le premier brevet pris par MM. Frank et Caro date de 1895 (Br. français 249.539, 10 août 1895) et son objet est un procédé de fabrication des cyanures en partant des carbures métalliques et de l'azote atmosphérique.

Les travaux de M. Moissan sur les carbures métalliques ont montré que, dans les conditions ordinaires, l'azote était sans action sur ces carbures, les auteurs sont arrivés au contraire à transformer les carbures en cyanures correspondants par l'action de l'azote en présence de vapeur d'eau à la température du rouge sombre, les carbures étant renfermés dans des récipients clos. Tel est le point de départ du procédé de MM. Frank et Caro.

Ce procédé s'applique indifféremment aux carbures alcalins ou alcalino-terreux mais il paraît donner de meilleurs résultats avec le carbure de baryum.

Voici dans ce cas comment il convient d'opérer :

Le carbure de baryum obtenu de la manière ordinaire est introduit à l'état désagrégé dans une cornue tubulaire en matière réfractaire, de préférence en argile. Cette cornue est pourvue d'une manière appropriée d'un dispositif d'admission et d'émission pour les gaz à admettre ou à évacuer. L'azote nécessaire à la réaction (comme tel, on peut employer en totalité ou en partie de l'air désoxygéné par la méthode connue) et complètement imprégné de vapeur d'eau; il est préférable dans ce but de faire passer l'azote à travers un récipient contenant de l'eau. Après le chauffage de la cornue à une température voisine du rouge, on admet dans cette cornue l'azote ainsi chargé d'humidité. Pour une charge de 15 à 17 kilos de carbure de baryum, il suffit d'une quantité d'azote égale à 2 m³ ou 2 m³ 1/2. Ce dernier gaz est admis dans la cornue de préférence sous pression modérée et à une vitesse telle que l'opération se trouve

terminée dans un laps de temps de 2 heures environ. La masse obtenue est traitée à l'eau après refroidissement: le carbure qui n'a pas subi de modification dégage de l'acétylène que l'on recueille à part tandis que le cyanure de baryum entre en solution et peut ensuite être transformé en cyanure alcalin.

Le carbure de calcium traité seul dans des conditions analogues ne donne pas un résultat très favorable. Par contre un mélange de carbures de calcium et de baryum ainsi qu'un mélange de carbures de calcium et de sodium donnent d'excellents résultats. Le produit de la réaction obtenu d'après la méthode décrite précédemment peut être également lessivé à l'eau, l'acétylène qui peut se dégager est recueilli à part et la solution obtenue est transformée en cyanure. Cette dernière opération peut s'effectuer par addition d'un acide, de préférence par admission d'acide carbonique qui chasse l'acide cyanhydrique de sa solution gaz que l'on amène ensuite en contact avec l'oxyde métallique dont on désire le cyanure. On peut aussi extraire de la solution le cyanure par une double décomposition, ainsi par l'addition d'un carbonate alcalin on peut transformer le cyanure alcalino-terreux en cyanure alcalin correspondant qui reste en solution et en carbonate alcalino-terreux qui se sépare.

On peut améliorer le résultat donné par le traitement du carbure de baryum ou du carbure de calcium si dans ce traitement on ajoute à ces carbures ou à leur mélange un alcali ou carbonate.

Les carbures alcalins soumis à la méthode de traitement indiqué plus haut donnent soit séparément, soit mélangés entre eux et même en présence d'une terre alcaline ou de leurs sels les cyanures correspondant que l'on peut extraire du produit de la réaction par lessivage à l'eau.

La température la plus favorable à la mise en pratique du procédé est le rouge sombre, à des températures plus basses, l'action de l'azote est trop lente en général, tandis qu'à une température relativement plus élevée, le rendement subit facilement une diminution par suite d'une décomposition partielle.

En vue d'une meilleure utilisation de l'azote, on peut employer plusieurs cornues disposées en série, disposition qui permet ainsi de réaliser un travail continu :

Tel est dans ses grandes lignes le brevet pris

par MM. Frank et Caro, brevet suivi de nombreuses additions.

(Brevet all. C. 5.531, 3 fév. 1896) certificat d'addition (Br. allemand C. 5.877, 14 janv. 1897) dans lequel les auteurs remplacent l'azote par l'ammoniaque pour rendre inutile l'action concomitante de la vapeur d'eau. Certificat d'addition (Br. allemand C. 6.085, 30 août 1897) signalant l'influence de certains sels ou oxydes métalliques pour amorcer la réaction et rendre de même l'action de la vapeur d'eau inutile.

Par la suite les auteurs modifièrent leur mode opératoire et préparent tout d'abord la cyanamide qu'ils transforment ensuite en cyanure (Br. anglais, 25.475, 2 décembre 1898), (Br. français, 289.828, 12 juin 1899).

C'est également sur l'action de l'azote sur les carbures que fut pris le brevet de la *Chemische Fabrik Pfersée-Augsbourg* (Br. français, 252.943, 3 janv. 1896), (Br. anglais, 1.022, 15 janv. 1896) et qui ne contient rien de particulier.

Il en est de même du procédé de M. S. Blackmore (Br. américain, 605.694, 14 juin 1898). Par ce procédé on obtient le cyanure en comprimant de l'azote dans un mélange fondu de sulfure alcalin et de carbure métallique, de préférence de carbure de fer.

A la même époque, il convient de citer la méthode préconisée par MM. Lance et Bourgade (Br. allemand, 100.775 — 22 août 1897); (Br. anglais, 26.326 — 11 novembre 1897).

Le principe de cette méthode repose sur ce fait que lorsque l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du charbon chauffé au rouge on obtient du cyanure d'ammonium. Le rendement étant défectueux, l'auteur propose d'utiliser l'ammoniaque simplement comme véhicule de l'azote atmosphérique.

Enfin plus récemment encore, la *Général Chemical Company* de New-York (Br. français, 299.655 — 11 août 1900) a fait breveter un procédé analogue mais se différenciant des précédents en ce que la source de chaleur utilisée est donnée par un four électrique au sein duquel s'effectue la réaction donnant naissance au cyanure.

Tel est l'état actuel de la question : de tous ces procédés il n'y a guère que celui de MM. Frank et Caro qui mérite de fixer l'attention, il résoud d'une façon assez satisfaisante le problème ; néanmoins il n'a pas encore reçu la sanction industrielle bien qu'il a dû être monté à Francfort. Il nous resterait

à critiquer ces différents procédés et à examiner les avantages et les inconvénients, trop nombreux malheureusement, qu'ils présentent, mais nous ne pouvons entrer dans cette voie sans dépasser les limites du sujet que nous venons d'étudier.

R. ROBINE.

Note. — Dans le premier article qui a paru sur les « Emplois industriels de l'azote atmosphérique » (1) nous avons, à propos des procédés permettant d'extraire l'azote de l'air atmosphérique, signalé les essais entrepris dans une voie tout à fait différente de celles précédemment explorées. Ces essais étaient basés sur les propriétés physiques différentes des deux éléments principaux constitutifs de l'air, l'oxygène et l'azote, et nous exprimions l'opinion, malgré les insuccès obtenus jusqu'alors, que le jour n'était pas éloigné où la séparation physique de l'oxygène et de l'azote serait un fait accompli.

Nous ne pensons pas avoir raison aussi rapidement. M. Raoul Pictet vient en effet de faire devant les membres de la Société des ingénieurs civils de France, une sensationnelle conférence (Séance du 7 juin 1901) sur un procédé qu'il a imaginé pour séparer physiquement l'oxygène et l'azote de l'air et dont l'application industrielle doit, sans aucun doute, amener de grandes modifications dans beaucoup de méthodes de travail et de fabrication.

Voici, aussi résumé qu'il est possible, la description de ce nouveau procédé :

Le principe sur lequel il repose est le suivant : le point de liquéfaction de l'oxygène sous la pression atmosphérique est très voisin de -183° , tandis que celui de l'azote dans les mêmes conditions de pression est de -195° .

L'azote est donc sensiblement plus volatil que l'oxygène et la différence de 12° qui existe entre ces deux points d'ébullition différencie, à ces basses températures, ainsi que l'indique la théorie mécanique de la chaleur, deux liquides comme le ferait une différence de 40° aux températures de 60° à 100° .

On conçoit donc que si on vaporise un mélange de ces deux gaz préalablement liquéfiés, on pourra, par un procédé analogue à celui sur lequel repose la distillation fractionnée, obtenir d'une part de l'azote pur et d'autre part de l'oxygène pur. Néanmoins le problème est renversé au point de vue

pratique puisqu'il s'agit tout d'abord de liquéfier les deux gaz et de les vaporiser ensuite pour les recueillir à l'état gazeux.

Voici comment l'auteur réalise industriellement la préparation de ces deux gaz. L'air atmosphérique préalablement desséché est comprimé dans un appareil complètement immergé dans une masse d'air liquide. Cet air sous l'influence de la pression et de la température auxquels il est soumis est liquéfié à son tour en abandonnant sa chaleur latente de condensation, mais sous l'influence de cette chaleur une quantité égale d'air liquide du récipient se trouve vaporisée. Par ce procédé, on peut, avec une très petite dépense d'énergie au moyen d'une masse d'air liquide déterminée, mettre en liberté des quantités d'azote et d'oxygène atmosphériques indéfinies. Or étant donné la différence qui existe entre les points de liquéfaction de ces deux gaz on conçoit facilement que l'azote plus volatil s'échappera avant l'oxygène qui l'est moins, et il sera possible, par des dispositifs appropriés de les recueillir séparément.

En pratique, on obtient facilement les trois gaz suivants :

Azote pur à plus de.....	90 0/0
Oxygène à.....	50-55 0/0
Oxygène pur à plus de.	90 0/0

D'autre part on recueille l'acide carbonique contenu dans l'air sous forme d'acide carbonique solide.

Se basant sur un grand nombre d'essais, M. Pictet arrive pour les gaz ainsi obtenus aux prix de revient suivant :

Oxygène dépassant 90 0/0 de pureté à 0,013 le mètre cube, et dans ce prix on ne compte pas le bénéfice que l'on pourrait retirer de la vente de l'oxygène à 50 0/0, de l'azote pur et de l'acide carbonique solide.

Si l'on tient compte des besoins nombreux auxquels répondent l'oxygène et l'acide carbonique, on voit que leur préparation est, par ce procédé, dans une voie nouvelle, des plus intéressantes. Quant à l'azote, il n'est pas douteux que la facilité de son extraction de ce vaste réservoir que constitue l'atmosphère et le prix auquel il pourra être préparé doivent faire envisager la question dans ses applications industrielles d'une façon tout à fait nouvelle et pleine de promesses pour l'avenir.

R. ROBINE.

(1) *Revue de Chimie Industrielle*, mai 1901, p.

CONGRÈS DU PÉTROLE

Rapports scientifiques présentés au 1^{er} Congrès International

(Suite)

« L'Industrie du Pétrole en Roumanie »

Par MM. C. ALIMENESTIANO, Délégué du P^t Roumain, Directeur de l'Industrie et du Commerce et D^r L. EDELEANO, Délégué de la Roumanie.

Depuis plusieurs milliers d'années des suintements de pétrole ont dû exister en Roumanie dans les affleurements de certaines couches appartenant au tertiaire. — D'après nos observations et les études de MM. le D^r L. Teisseyre et le Professeur L. Mrazec, il est presque certain que le pétrole n'apparaît pas au dessous de certains horizons supérieurs du fliș-Carpathique, car tous les gisements connus en Roumanie sont compris entre l'éocénique et la pontique.

Les premières données sur l'emploi de ce produit minéral sont mentionnées dans le « Codex Baudinus » où on indique son application comme lubrifiant par les paysans de « Titești Lucacești » vers 1670, ainsi que son usage comme drogue médicale.

Raicevich en 1750 distinguait deux sortes de pétroles bruts « rouge et noir », qu'en dehors des usages mentionnés par Baudinus, servaient encore « pour éclairer le soir les cours des grands Boyards ».

Le prince Demidoff en 1837, dans son voyage en Orient, est plus explicite encore, car il fixe au chiffre de 22.500 kil. la production annuelle de la « Skela » de Pacurets (Prahova).

On rassemblait le pétrole dans des fosses en terre, on l'allumait et lorsque le produit devenait assez visqueux par la combustion des parties légères, on éteignait le feu et le résidu servait comme lubrifiant.

Les premières exploitations proprement dites ne commencent qu'en 1857 à la suite de l'impulsion donnée par les progrès de cette industrie en Galicie et en Amérique.

Et même vers 1861, au moment de la guerre américaine, lorsque le prix du pétrole en Europe était de 150 fr. les 100 kil., un véritable commencement d'exploitation s'était établi dans le pays, grâce à l'initiative de capitaux étrangers et de quelques Roumains entreprenants.

Malheureusement ces tentatives ont été éphémères, faute de bonnes voies de communication et ces essais échouèrent dès la baisse des prix du pétrole à 30 francs les 100 kil. vers 1872.

D'autre part la situation politique des plus précaires et l'organisation économique de la Roumanie rendaient toute lutte avec la concurrence Américaine impossible.

Enfin, malgré la situation géographique de la Roumanie, offrant de réels avantages comme centre producteur, l'état incertain de la propriété minière, la pénurie d'hommes de métier et surtout de capitaux ainsi que la difficulté des modes de transport, surtout par les intempéries, faute de voies ferrées, rendaient vain tout effort pour créer un mouvement d'exportation.

Néanmoins, vu la grande richesse des gisements, leur exploitation en vue de la consommation intérieure et d'un peu d'exportation s'est maintenue à Coli hâsi (Dambovitza), Baicoi, Fintea, Campina, Pacuretsi, Ochisiori, Malitza, Apostolache (Prahova), Fundul Sârătise (Buzeu), Valea Rea, Modrenu (R. Savat), Moinesti, Stanesti, Solontzi, Lucacești, Comanesti, Fetzeanû, Pustiana, Campeni-Parjol, Ocna, Manastirea Casinul (Bacan) et déjà en 1867 la production annuelle du pays dépassait 1000 wagons.

L'exploitation du pétrole, telle qu'elle était à cette époque, était assez rémunératrice pour permettre la constitution de quelques grosses fortunes. — Ces exemples d'enrichissement rapide, les encouragements des géologues comme H. Coquand, E. Fuchs, E. Sarrasin, Fh. Foucault, Capellini, Frayer, Fitze, Paul, Cobalesco, etc. ont continuellement attiré l'attention des hommes entreprenants vers l'exploitation du pétrole; mais ce n'est que le jour où le réseau des voies ferrées a été complété, qu'un certain nombre de grands capitalistes entreprirent cette exploitation en grand.

Malheureusement ces premières entreprises ne furent pas couronnées de succès par suite de l'insuffisance des connaissances géologiques, l'ignorance des conditions du travail dans le pays, l'insuffisance des capitaux et enfin l'abus de la spéculation.

C'était un résultat facile à prévoir.

Le choix des terrains était fait le plus souvent à l'aide de personnes d'une très haute valeur scientifique, mais dans une impossibilité presque absolue de pouvoir se rendre compte en quelques jours ou semaines de la tectonique et de la stratigraphie des couches pétrolifères qu'elles étaient appelées à apprécier, vu l'état des connaissances géologiques du pays. De même le travail du sondage était confié à de parfaits chefs sondeurs, ayant acquis leur expérience en Amérique ou au Caucase, mais sans la moindre notion sur la nature des terrains qu'ils avaient à

poser, ni sur les moyens spéciaux imposés par les exigences locales pour atteindre les horizons pétroli-fères.

D'autre part, les conditions d'achat et les prix étaient traités par des personnes dans la majorité des cas ignorantes du caractère de l'entreprise et fort souvent dénuées de scrupules quant à l'avenir de l'exploitation et n'ayant en vue que les bénéfices immédiats du marché à conclure.

Enfin la fixation des capitaux et la séparation des frais étaient établis sur des données fausses et des probabilités tout à fait fantaisistes.

Dans de telles conditions il aurait été extraordinaire que l'industrie du pétrole en Roumanie n'en souffre pas et ce qui est plus triste encore, c'est le léger discrédit qui en a résulté sur les entreprises de ce genre ; discrédit injustifié et provenant exclusivement de la légèreté de ceux qui, se livrant à l'exploitation du pétrole, traitant par l'intermédiaire de spéculateurs au lieu de le faire par l'entremise d'hommes intègres et compétents.

Depuis 1892, le Ministère des Domaines a pris des mesures pour amener le développement de l'industrie minière du pays à la hauteur des richesses minières ; la loi de 1895 a réglementé la propriété foncière et une série d'études géologiques, de prospections minières et de travaux de laboratoire ont été entrepris, dont un aperçu partiel a été présenté au pavillon Roumain de l'exposition Universelle, malheureusement d'une façon insuffisante.

Les avantages et les garanties accordés par la loi de 1895 aux exploitants, ont contribué à amener de nouveau quelques capitaux étrangers en effaçant le souvenir des 8 ou 10 précédentes expériences malheureuses.

Mais si avant 1895, c'était plutôt l'insuffisance des connaissances scientifiques et techniques et le manque de capitaux qui avait causé l'insuccès, à partir de cette date, c'est presque exclusivement la spéculation qui s'installe comme le mauvais génie de l'industrie pétrolière en Roumanie.

Un foule d'intermédiaires fourmillent autour des grandes banques de l'étranger et des autorités du pays, spéculant sur les propriétaires des terrains pétrolières et nuisant aux capitalistes. Il y a quelques mois à peine, malgré les avertissements officiels des autorités et de tous ceux qui s'intéressent à l'avenir économique de la Roumanie, l'intermédiaire avait toujours le dessus. Pourtant la richesse du sous-sol devait l'emporter même sur le gaspillage provenant de la spéculation et aujourd'hui il

est presque certain que l'industrie du pétrole en Roumanie est entrée dans la bonne voie et s'achemine à grands pas vers l'avenir qu'elle peut espérer vu l'importance des gisements d'une part et la situation géographique à proximité des grands centres de consommation de l'Europe et sur les grandes lignes de transports du Danube et de la Mer Noire d'autre part.

La production annuelle atteint actuellement 32.000 wagons, dont plus de 4 millions 1/2 de gallons sont expédiés en Angleterre.

Cette quantité extraite de 900 puits à la main et 82 sondages est traitée dans 75 raffineries dont 8 à peine justifient par leur installation ce nom.

Les études géologiques poursuivies dans les exploitations de la Steana Romana, des frères Ōzinga, Aurora et diverses autres entreprises ont avancé au moins de 50 0/0 les connaissances sur la manière de diriger une exploitation pétrolière en Roumanie. Les conditions tectoniques et stratigraphiques des horizons pétrolières sont en majeure partie précises. On a pu poursuivre sur plus de 100 kilomètres certains anticlinaux pétrolières et l'importance de quelques zones a été déterminée jusqu'à 450 mètres de profondeur par des sondages partant des bords de la Jalomitza (Dambovitza) jusqu'à Jaslau (Moldavie).

Il manque encore une série de 10 à 15 sondages à des profondeurs de 700 à 1000 mètres pour pouvoir établir presque définitivement l'étendue des terrains pétrolières de Roumanie et la vraie richesse du sous-sol, mais d'après les relevés faits et les données recueillies jusqu'à présent on peut évaluer avec une grande certitude le rendement par hectare à 1500 wagons, les exploitations des divers horizons rencontrés étant poussées jusqu'à une profondeur de 400 à 500 mètres.

Persuadé de la trèsgrande importance que peut avoir pour le pays l'établissement d'une sérieuse et solide industrie pétrolière, le gouvernement Roumain a pris l'initiative, chargeant de ce soin le service des mines, de réunir toutes les données économiques et scientifiques, par lesquelles on pourrait aider et diriger tous ceux qui se livrent dans le pays à l'exploitation du pétrole.

Dans ce but les ingénieurs et les géologues du service des Mines et d'autres spécialistes étudient minutieusement les conditions géologiques des terrains pétrolières de Roumanie, réunissent les données économiques et techniques concernant l'exploitation et le raffinage, suivent de près tous les systèmes de

sondage employés dans les diverses entreprises locales pour préciser le moins onéreux et celui qui conviendrait le mieux aux divers terrains à traverses pour atteindre le pétrole, recherchent enfin tous les moyens pour faciliter le transport des produits bruts et raffinés en vue de l'installation de grandes conduites.

Parallèlement à ces travaux, on a entrepris au laboratoire du Service des Mines une série de recherches chimiques pour préciser la valeur industrielle et la nature chimique des différents composants des pétroles de Roumanie.

Il est presque inutile d'insister sur les avantages qui résulteront pour les raffineurs du pays, si dès le commencement ils sont guidés dans leurs entreprises par des recherches scientifiques, car vous savez tous, messieurs, ce que l'industrie du goudron et des matières colorantes doit aux travaux rigoureusement dirigés par des savants de valeur.

Dans une note récemment parue dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, on a publié les résultats des premières investigations faites par l'un de nous en collaboration avec M. l'Ingénieur G. Filiti sur les pétroles de Roumanie.

Nous nous permettons de résumer ces données sur la qualité et la composition du pétrole Roumain telles qu'elles ont été exposées dans la note mentionnée et de compléter les résultats concernant la composition chimique par quelques observations faites ultérieurement.

Densité ! La densité minima observée est celle du pétrole de Campeni-Payol qui est de 0,7833 à 15° et la densité maxima est celle du pétrole de Sarata-Tohani qui est de 0,905 à 15°.

Il faut mentionner une densité exceptionnelle de 0,9443 observée par M. le D^r Saligny pour un pétrole brut de senita.

En général la densité du pétrole brut varie de 0,790 à 0,870.

La classification faite par plusieurs savants étrangers, basée sur la densité, qui divise la Roumanie en deux grandes régions pétrolifères différentes, ne se trouve pas justifiée par les faits, car ces deux régions contiennent des pétroles de toutes les densités.

Il y a toutefois une remarque à faire à ce sujet, que les pétroles les plus clairs comme couleur, sont en même temps les moins denses et les plus foncés et les plus opaques sont les plus denses.

Ceci du reste s'explique très facilement, car ceux à couleur claire se sont tout simplement purifiés et dégoudronnés par une filtration naturelle à travers

les argiles poreuses, données d'un pouvoir décolorant et qui retiennent les corps amorphes du pétrole.

Récemment on a entrepris l'étude de la variation de densité des pétroles puisés dans la même région et de préciser la cause de cette variation.

Odeur. — La grande majorité des pétroles Roumains dégagent une odeur faiblement éthérée, agréable, sauf quelques-uns doués d'une odeur alliécée et quelquefois d'hydrogène sulfuré.

Degré d'inflammabilité. — Le degré d'inflammabilité a été déterminé avec l'appareil Abel-Pensky et presque toutes les huiles brutes font explosion au-dessous de 0°. Ceux qui donnent un degré d'explosion supérieure à 0°, comme ceux de Gura-Ocniti, Fega, Matita ont sans doute été puisés non directement dans les puits, mais dans les réservoirs d'où les hydrocarbures très légers et gazeux se sont évaporés.

Viscosité. — La viscosité a été déterminée avec l'appareil Engles à 20° C, l'eau à 20° étant prise égale à 1. Le pétrole de Campeni-Parjol offre la plus faible viscosité (1,04) ; la plus forte étant donnée par le pétrole Sarata-Tohani qui est égale à 7,88.

MM. les D^{rs} Istrati et Saligny ont trouvé pour un pétrole de Sarata une densité égale à 35. Ceci ne peut être considéré que comme une exception, qui probablement est due à un emmagasinage prolongé du pétrole dans un réservoir.

En général (voyez les tableaux de la fin), la viscosité varie entre 2 et 2,80. Les pétroles dont la viscosité excède cette moyenne comme ceux de Sarata-Tohani le doivent probablement à une exposition prolongée à l'air et par conséquent à une volatilisation continue des hydrocarbures légers et à l'oxydation. Cette oxydation au contact de l'air est très prononcée, car nous avons trouvé des quantités fort appréciables de ces produits d'oxydation solubles dans les alcalis.

Point d'ébullition. — Presque tous les pétroles ont ont un point d'ébullition compris entre 25 et 62° C. Il serait superflu et sans aucun intérêt de noter le degré précis, car pour les produits de même origine, il y a une variation très grande.

Produits de distillation. — Parmi toutes les méthodes employées dans les laboratoires pour les distillations fractionnées, on a choisi celle indiquée par Engles parce que :

1° Les conditions de travail étant bien établies, on obtient des résultats assez concordants.

2° Elle est adoptée par la plupart des chimistes étrangers et permet une comparaison facile de nos pétroles avec ceux des autres pays. Néanmoins pour

TABLEAU I. — Spécification des origines et des propriétés physiques de 36 pétroles bruts de Roumanie

Numéro d'ordre	DÉPARTEMENT	COMMUNE	PUITS OU RÉSERVOIR	Autres données expl.-cauves	DENSITÉ à 15° C.	COULEUR	ODEUR	VISCOSITÉ prise à 20° C. avec le viscosimètre Engler (eau = 1)	POINT d'explosion à l'appareil Abel-Pensky	Température de déboullition dans le ballon Engler	
1	Dambovita	Colibasi.....	N° 16. Concession de M. Grigorescu.	122 ^m	0,8414	Noir-vert.	Forêt, désagréable.	1,40	sous 0° C.		
2		Gura-Ocniței.....	N° 34. Concession de M. N. Rucoreanu (Propriété de l'Etat).	164,5	0,8728	Brun-olive.	Agréable.	1,69	» 0		
3		Ocnita (Resca).....	N° 10. Concession de M. Grigorescu (Propriété de l'Etat).	105	0,8385	Noir.	Forêt, désagréable.	1,30	» 0		
4		Glodeni.....	Propriété de MM. M. Balasescu et Z. Pantu.	200	0,8457	Noir-olive.	Piquante, désagréable	1,69	+	9	
5		Monteoru (Sarata I).....	N° 375. Propriété des héritiers Monteoru. L'exploitation « Steaua-Romana ».	164	0,8765	Id.	Désagréable.	2,47	sous 0		
6		Buzau.....	Monteoru (Sarata II).	Bain « Pacura Mare n° 1. L'exploitation « Steaua Romana ».	140	0,8780	Id.	Forêt, désagréable.	2,64	+	4
7		Sarata-Tohani.....	Réservoir.....	»	0,9050	Vert-olive.	Faible, agréable.	4,88	+	5	
8		Tega.....	Réservoir.....	»	0,8800	Noir-brun.	Faible.	2,67	+	14	
9		Barca.....	Propriété de M. Costa-Foru.	230	0,8200	Id.	Faible, agréable.	1,34	sous 0		
10		Slobozia-Vrajitorea.....	Propriété de M. Col. Capsa et Costaforu.	»	0,7880	Id.	Forêt, terpénique.	1,22	»	0	
11	Campina.....	Réservoir.....	»	0,8450	Brun-vert.	Piquante, étherée.	2,26	+	15		
12	Id.....	Réservoir.....	»	0,8685	Id.	Faible, étherée.	2,73	+	21		
13	Bustenari I.....	Réservoir.....	»	0,8370	Brun-noir.	Faible, agréable.	1,69	sous 0			
14	Bustenari II.....	Réservoir.....	»	0,8535	Id.	Piquante, désagréable	1,40	»	0		
15	Recea.....	Sonde n° 4.....	254	0,8746	Noir-vert foncé.	Forêt désagréable.	1,81	»	0		
16	Ploieni.....	Réservoir.....	»	0,8200	Vert-noirâtre.	Faible, agréable.	1,50	»	0		
17	Poiana de Verbilau.....	Puits. L'exploitation de MM. Baum. Gheorghiu si Schapper.	120	0,8021	Vert-grisâtre.	Piquante, désagréable	1,47	»	0		
18	Poiana (Campina).....	Propriété de la Société d'Amsterdam. Sonde « Ionel ».	254	0,8350	Vert.	Faible, agréable.	1,34	»	0		
19	Poiana (Prahova).....	Réservoir.....	»	0,8050	Noir-vert.	Id.	1,10	»	0		
20	Tintea.....	Sonde n° 6. Exploitation de la Société Hollandaise-Roumaine.	351	0,8890	Noir-olive.	Piquante, désagréable	2,39	»	0		
21	Pianul-Teleajen (Predeal).....	Propriété de M. I. Christian Stefanescu.	60	0,8160	Rouge par transparence, vert par réflexion.						
22	Pacureti (Matita).....	N° 2. Propriété de l'Etat (Concession de M. C. N. Sleriade).	80	0,8928	Vert-brun.						
23	Apostolache.....	N° 2. Propriété de l'Etat (Concession de M. G. Dimitriu).	208,7	0,8080	Brun-verdâtre.						
24	Id.....	Réservoir.....	»	0,8700	Noir.	Désagréable.	1,18	sous 0			
25	Recea.....	Réservoir.....	»	0,8560	Noir-vert.	Faible.	1,62	+	5		
26	Campeni-Parjol.....	Réservoir.....	»	0,7833	Jaune-clair.	Agréable, étherée.	1,49	sous 0			
27	M ^{re} Casin.....	N° 1. Propriété de l'Etat (Tigancea).	93	0,7980	Noir-vert.	Id.	1,03	»	0		
28	Id.....	N° 5. Propriété de l'Etat (Fundora).	95	0,8083	Id.	Forêt, désagréable.	1,17	»	0		
29	Id.....	N° 8. Propriété de l'Etat (Ponecozia).	107	0,8035	Id.	Id.	1,20	+	2		
30	Id.....	Sonde n° 1.....	150	0,7935	Brun foncé avec reflet verdâtre.	Odeur forte de pétrole.	1,20	sous 0			
31	Id.....	Réservoir.....	»	0,8040	Noir.	Odeur aliacée	1,20	»	0		
32	Bacau.....	Hindichiu-Lucacesti. (Bain Cillivia).	Puits 163. Propriété de M. A. Maoia.	154	0,8303	Noir-brun.	très prononcée.	1,17	»	0	
33	Lucacesti-Cireseanca.....	Puits 218. Propriété de M. I. V. Darlau.	70	0,8508	Id.	Faible, d'éther.	1,71	»	0		
34	Lucacesti-Rafiloiu.....	Puits 166. Propriété de M. C. Zota.	100	0,8784	Noir.	Faible, agréable.	2,86	»	0		
35	Lucacesti-Chiorcuta. (Valea-Arnilor).....	Puits 220. Propriété de M. I. I. Darlau.	100	0,8743	Noir-olive.	Id.	2,71	»	0		
36	Teteani.....	Propriété de M ^{me} Roseti.....	»	0,8045	Noir-vert.	Id.	1,19	»	0		

Entre 23 et 62° C.

TABLEAU II. — Spécification des quantités obtenues avec le ballon de distillation Engler et de leurs densités de 36 pétroles bruts.

Numeros d'ordre	COMMUNE	EN VOLUME POUR 100					EN POIDS POUR 100			OBSERVA- TIONS
		Essences légères distillant entre 0 et 150° C.		Essences lampantes distillant entre 150 et 300° C.		Résidu au-dessus de 300° C.	Essences légères distillant entre 0 et 150° C.	Essences lampantes distillant entre 150 et 300° C.	Résidu par pesée directe	
		Centi- mètres cubes	La den- sité de la fraction à 15° C.	Centi- mètres cubes	La den- sité de la fraction à 15° C.	par différence				
1	Colibasi.....	27,8	0,7382	36,0	0,8275	36,2	24,48	35,53	39,84	
2	Gura-Ocnitei.....	26,0	0,7470	31,4	0,8500	42,6	22,34	30,70	46,72	
3	Ocnita (Resca).....	36,8	0,7255	28,8	0,8440	34,4	31,97	29,13	38,30	
4	Glodeni.....	20,0	0,7490	36,4	0,8127	43,6	17,78	35,11	47,34	
5	Monteoru (Sarata I).....	12,8	0,7664	37,6	0,8440	49,6	11,24	36,38	51,53	
6	Monteoru (Sarata II).....	11,6	0,7875	37,2	0,8365	51,2	10,05	35,62	53,15	
7	Sarata-Tohani.....	0	»	44,0	0,8552	56,0	0	41,57	58,12	
8	Tega.....	12,0	0,7599	38,3	0,8407	49,7	10,35	36,58	52,71	
9	Berca.....	25,0	0,7608	46,5	0,8168	28,5	23,19	46,30	30,24	
10	Slobozia-Vrajitorea.....	54,0	0,7243	27,0	0,8266	19,0	49,12	28,32	22,56	Par différ.
11	Campina.....	18,0	0,7379	41,5	0,8257	40,5	15,71	40,55	43,74	Eau 1.60%
12	Id.....	3,5	»	42,5	0,8210	»	3,06	40,28	55,06	
13	Bustenari.....	23,5	0,7558	36,5	0,8463	40,0	20,72	36,05	43,15	
14	Id.....	28,0	0,7386	34,0	0,8413	38,0	24,20	33,47	42,46	
15	Recea.....	14,0	0,7512	43,0	0,8496	43,0	12,05	41,88	45,66	
16	Plopeni.....	25,5	0,7301	38,0	0,8093	36,5	22,70	37,50	39,64	
17	Poiana de Verbilau.....	35,75	0,7313	41,4	0,8112	22,85	32,72	42,03	24,95	
18	Poiana (Campina).....	21,0	0,7428	37,0	0,8190	42,0	18,67	36,28	44,63	
19	Poiana (Prahova).....	30,5	0,7353	45,0	0,8096	24,5	27,86	45,50	26,70	
20	Tintea.....	18,0	0,7498	31,8	0,8420	50,2	15,18	30,11	53,67	
21	Plaiul-Teleajen (Predeal).....	24,5	0,7449	44,0	0,8167	31,5	22,35	44,03	33,51	
22	Pacureti (Matita).....	12,2	0,7600	41,8	0,8534	46,0	10,54	40,58	48,87	
23	Apostolache.....	32,5	0,7236	35,5	0,8114	32,0	29,08	35,62	34,42	
24	Id.....	28,0	0,7680	32,0	0,8477	40,0	24,73	31,18	43,80	
25	Recea.....	36,8	0,7253	28,8	0,8440	34,4	31,97	29,13	38,30	
26	Campeni-Parjol.....	41,4	0,7470	45,6	0,8055	13,0	39,48	46,89	13,37	
27	M ^{te} Casin.....	39,4	0,7213	33,2	0,8087	27,4	35,61	33,65	30,68	
28	Id.....	32,2	0,7235	36,0	0,8045	31,8	28,90	35,91	34,20	
29	Id.....	33,8	0,7385	38,8	0,8048	27,4	31,06	38,86	29,29	
30	Id.....	39,6	0,7160	35,8	0,8070	24,6	35,73	36,40	26,61	
31	Id.....	34,0	0,7279	39,5	0,8039	26,5	30,78	39,49	29,22	
32	Hindichiu-Lucacesti (Bain Ci- lioia).....	22,3	0,7335	30,5	0,8246	47,2	19,29	29,66	50,76	
33	Lucacesti-Ciresenca.....	21,2	0,7340	31,6	0,8230	47,2	18,31	30,60	50,90	
34	Lucacesti-Ratiloiu.....	14,0	0,7505	33,0	0,8300	53,0	12,00	31,29	56,90	
35	Lucacesti-Chiorcuta (Valea Arinilor).....	14,5	0,7490	32,2	0,8332	53,3	12,50	30,85	55,66	
36	Tetcani.....	34,5	0,7434	40,0	0,8094	25,5	31,88	40,24	27,48	

TABLEAU III. — Densités des fractions obtenues par la distillation de 26 pétroles indigènes par intervalles de 25° Celsius

TEMPÉRATURAS de distillation des fractions	DÉPARTEMENT DE DAMBOVITA					DÉPART. DE BUZEU					DÉPARTEMENT DE PRAHOVA					DÉPARTEMENT DE BACAU									
	Colbasi	Gura-Ocnit	Ocnita Schela Resca	Glodeni	Monteauru Sarata I	Monteauru Sarata II	Berca	Slobozia Vrajitorea	Campina	Busteniari	Recea	Poiana de Verbilan	Poiana Campina	Tintea	Predeal Platul Teleajen	Pacureti Matia	Apostolache	Campeni Parjol	M ^{re} Casin n° 1	M ^{re} Casin n° 5	M ^{re} Casin n° 8	M ^{re} Casin (sonde n° 1)	Lucacesti Cihlota	Lucacesti Ciresanca	Lucacesti Rallioiu
0-25°	0,6612	0,6625	0,6540	0,6742	0,6690	0,7003	0,6435	0,6470	0,6453	0,6410	0,6510	0,6540	0,6400	0,6670	0,6545	0,6350	0,6430	0,6565	0,6446	0,6500	0,6503	0,6500	0,6503	0,6725	0,6600
25-50°	0,6935	0,6904	0,6715	0,7035	0,6980	0,7110	0,6797	0,6742	0,6858	0,6820	0,6830	0,6900	0,6990	0,6870	0,6854	0,6750	0,6725	0,6838	0,6753	0,6750	0,6780	0,6780	0,6780	0,6973	0,6815
50-75°	0,7366	0,7406	0,7220	0,7360	0,7350	0,7464	0,7218	0,7270	0,7334	0,7133	0,7240	0,7258	0,7274	0,7174	0,7158	0,7155	0,7148	0,7148	0,7130	0,7243	0,7240	0,7240	0,7240	0,7370	0,7295
75-100°	0,7570	0,7625	0,7390	0,7545	0,7748	0,7575	0,7479	0,7588	0,7570	0,7340	0,7478	0,7425	0,7525	0,7500	0,7424	0,7433	0,7405	0,7395	0,7405	0,7525	0,7544	0,7544	0,7544	0,7540	0,7558
100-125°	0,7760	0,7825	0,7648	0,7720	0,7910	0,7775	0,7728	0,7834	0,7860	0,7695	0,7750	0,7825	0,7668	0,7700	0,7635	0,7630	0,7640	0,7660	0,7710	0,7720	0,7720	0,7720	0,7720	0,7770	0,7764
125-150°	0,7930	0,8085	0,8018	0,7720	0,8150	0,8000	0,8003	0,8060	0,7965	0,7900	0,7960	0,8085	0,7820	0,7903	0,7875	0,7875	0,7825	0,7860	0,7860	0,7990	0,7990	0,7990	0,8040	0,8040	0,8012
150-175°	0,7978	0,8335	0,8150	0,8045	0,8185	0,8170	0,8015	0,8133	0,8080	0,7925	0,8005	0,8135	0,7840	0,7925	0,7930	0,8164	0,7894	0,7908	0,7908	0,8048	0,8063	0,8070	0,8070	0,8180	0,8055
175-200°	0,8033	0,8550	0,8440	0,8134	0,8295	0,8203	0,8085	0,8328	0,8295	0,8025	0,8094	0,8280	0,7930	0,8045	0,8045	0,8030	0,8026	0,7980	0,8020	0,8173	0,8166	0,8166	0,8180	0,8190	0,8320
200-225°	0,8146	0,8715	0,8686	0,8298	0,8385	0,8384	0,8370	0,8568	0,8545	0,8210	0,8215	0,8558	0,8092	0,8190	0,8190	0,8150	0,8140	0,8140	0,8164	0,8270	0,8293	0,8293	0,8308	0,8320	0,8446
225-250°	0,8260	0,8785	0,8900	0,8468	0,8520	0,8566	0,8327	0,8763	0,8765	0,8375	0,8330	0,8710	0,8220	0,8300	0,8280	0,8280	0,8270	0,8270	0,8280	0,8382	0,8400	0,8400	0,8433	0,8446	0,8540
250-275°	0,8355	0,8842	0,8850	0,8626	0,8620	0,8690	0,8407	0,8752	0,8887	0,8900	0,8545	0,8440	0,8880	0,8370	0,8370	0,8385	0,8360	0,8343	0,8360	0,8455	0,8460	0,8460	0,8510	0,8540	0,9000
275-300°	0,8810	0,9320	0,9260	0,8980	0,8960	0,9040	0,9080	0,8780	0,9190	0,9080	0,8870	0,9250	0,8730	0,9180	0,8730	0,8730	0,8730	0,8760	0,8680	0,8870	0,8810	0,8810	0,9030	0,9000	
Huiles lourdes obtenues par une distilla- tion sous dépres- sion :																									
300-370°	0,3086	0,8480	0,8235	0,8113	0,8596	0,8356	0,8073	0,7928	0,8318	0,8440	0,8100	0,8416	0,8360	0,7980	0,8440	0,8054	0,7980	0,7990	0,7965	0,8010	0,7945	0,8175	0,8185	0,8276	0,8250
»	0,8195	0,8615	0,8425	0,8300	0,8450	0,8420	0,8135	0,8230	0,8520	0,8505	0,8165	0,8225	0,8555	0,8060	0,8530	0,8125	0,8080	0,8120	0,8105	0,8120	0,8120	0,8270	0,8300	0,8350	0,8330

Densités des essences lampantes

pouvoir étudier plus facilement et plus complètement les diverses fractions de l'étrange distillation, qu'on recueillait de 25° en 25°, on distillait à la fois 2 litres dans un récipient en cuivre d'une capacité de 3 litres.

Jusqu'à 150°C. le récipient a été muni d'une colonne Le Bel et Henninger. La distance de la surface du liquide jusqu'au tube abducteur des vapeurs a été d'environ 6 cm. 5.

Pour les produits distillant entre 150° et 300° on a supprimé la colonne Le Bel et Henninger et remplacé par un simple tube de distillation, de telle façon que la distance au-dessus de la surface du liquide s'est trouvée réduite à environ 3 cm. et à partir de 300° la distillation a été faite sous pression réduite à l'aide d'une trompe Alvergniat.

On a adopté ce procédé pour diminuer les décompositions qui se produisent pendant la distillation à partir de 150° dans les appareils à colonnes et à partir de 300° C. pour tous les appareils, quelque petite que soit la distance au-dessus de la surface du liquide jusqu'au tube abducteur des vapeurs. Ces décompositions font considérablement baisser le degré d'inflammabilité des huiles lampantes et diminuent considérablement les viscosités et les densités des huiles lourdes.

Des tableaux synoptiques donnent tous les résultats des distillations fractionnées par la méthode Engles et par la méthode adoptée et décrite ci-dessus. Il est évident que les résultats obtenus par ces deux méthodes sont distincts jusqu'à un certain point.

Il y a lieu de remarquer d'ailleurs que les résultats obtenus par n'importe quelle méthode de laboratoire diffèrent beaucoup de ceux que fournit le traitement industriel, qui dépendent de nombreux facteurs, comme par exemple les formes des récipients de distillation, le métal qui les constitue, la direction du chauffage, etc.

Néanmoins les données des laboratoires présentent toujours une grande importance, car elles nous permettent les comparaisons et nous offrent de précieuses indications sur les caractères et les qualités des dérivés qu'on obtient.

Benzines ou produits qui distillent entre 0° et 150° C. — Dans les tableaux synoptiques on trouve indiquées les densités des benzines. L'odeur en général est faiblement éthérée, sauf quelques produits qui ont une odeur forte et désagréable, tels ceux dérivés des pétroles de Bustenari, Buzeu, Lucacesti.

Cette odeur disparaît en général par le traitement à l'acide sulfurique. Les benzines les plus pures sont

fournies par le pétrole de Campeni-Parjol. Le rendement en benzines varie entre 0 et 35 0/0.

Propriétés des huiles lampantes. — Au point de vue industriel il est nécessaire de connaître la viscosité, la densité et le degré d'inflammabilité. Les plus denses sont fournis par les pétroles de Sarata-Tohani, Pacureta-Matita, Gura-Ocniti; les moins denses sont fournis par ceux de Campeni-Parjol, Casui, Poiana-Verbilau, Plopeni.

Les huiles les plus visqueuses sont obtenues avec les pétroles de Sarata, Lucacesti, Casin, Gura-Ocniti,

Les moins visqueuses sont obtenues avec les pétroles de Campeni-Parjol, Slobozia-Vrajitorea, Predeal.

Le degré d'inflammabilité le plus élevé est celui des lampants dérivés des pétroles de Campeni-Parjol qui a un flashing point exceptionnellement élevé; ensuite viennent ceux de Poiana, Verbilau, Glodeni, (Tintea, Poiana-Campina, Casin. Le degré d'inflammabilité le plus bas est celui des lampants dérivés des pétroles de Gura Ocniti, Lucacesti, Resca.

Au point de vue de la teneur en benzine, les plus pauvres sont ceux de Sarata-Tohani, Matita-Glodeni, Recea, Lucacesti, qui en contiennent moins de 10 0/0; ceux qui en donnent plus de 20 0/0 sont ceux de Predeal, Slobozia, Vrajitorea, Poiana Verbilau, Apostolache Casin. — Tous les autres ont une teneur comprise entre 10 et 20 0/0.

Les plus riches en lampants sont ceux de Parjol-Campeni, Poiana-Verbilau, Berka. Les plus pauvres sont ceux de Tintea, Slobozia-Vrajitorea.

En tenant compte en plus des viscosités et des densités, on peut se faire un critérium exact de la richesse industrielle en lampants.

On a trouvé intéressant de déterminer la teneur en paraffine dans quelques pétroles très riches en cette substance.

Tous les pétroles de Roumanie en contiennent plus ou moins. Pour séparer la paraffine, on s'est servi de la méthode indiquée par Holde. L'opération a été faite sur les fractions lourdes dans lesquelles passent les paraffines et les données quantitatives indiquées dans nos tableaux de la fin se rapportent en poids à 100 parties d'huiles paraffineuses. Le pétrole Slobozia-Vrajitorea est le pauvre en paraffine. Les pétroles de Predeal quoique très pauvres, sont néanmoins très riches en paraffines.

Huiles lourdes distillant au-dessus de 300° C. — Ces huiles ont été obtenues par réduction de pression, ce qui présente au point de vue de leur qualité des avantages exceptionnels.

En effet la distillation sous pression réduite sup-

prime presque les décompositions en abaissant le degré de distillation.

De cette façon on obtient des produits plus visqueux, plus purs et plus denses.

Les huiles plus visqueuses sont fournies par les pétroles de Gura-Ocniti, Resca, Tintea.

Les huiles les plus inférieures sont fournies par les pétroles de Casin, Lucacesti, Glodeni.

— En résumé nous pouvons conclure que les meilleurs lampants, essences et paraffines sont fournis par les pétroles de Campeno-Parjol, Casin, Poiana, Plopeni, Predeal, Berka et les meilleures huiles lourdes par les pétroles de Gura-Ocniti, Tintea, Sarata.

Composition chimique des pétroles bruts de Roumanie.

En ce qui concerne la composition chimique du pétrole de Roumanie, nous nous référons pour les détails à l'étude publiée dans le *Bulletin de la société Chimique de Paris*. Il résulte de cette étude que le pétrole roumain est composé presque exclusivement d'hydrocarbures et d'une petite quantité de corps oxygénés.

La proportion de ces derniers est presque nulle dans les pétroles denses et visqueux, comme ceux de Ocnita et Tintea, qui en contiennent jusqu'à 1 1/2 0/0.

Dans quelques pétroles roumains il y a aussi de minimes quantités de composés contenant du soufre et de l'azote. Les premiers paraissent appartenir au groupe théophénique.

Les composés principaux sont les hydrocarbures, dont par fractionnement on a séparé parmi les distillats au-dessous de 150° C. :

Le Pentane Normal.

L'Hepane Normal.

L'Heptane Normal.

Quelques paraffines arborescentes.

Un peu d'amylène, les pétroles roumains étant très pauvres en hydrocarbures éthyléniques.

Le brôme n'est absorbé par les huiles légères que très lentement et les dérivés obtenus sont presque exclusivement des dérivés de substitution.

Par contre de notables quantités de carbures cycliques ont pu être séparés à l'état de dérivés nitrés. Parmi ces derniers on a caractérisé le benzène, le toluène, le xylène et le mésitylène.

En employant les méthodes suivies par notre illustre collègue, M. le professeur Markovnikoff dans ses études sur les pétrole du Caucase, on a pu séparer par le dérivé nitré le méthylpentaméthylène et quelques naphthènes supérieurs.

Dans les carbures distillant au dessous de 180°, les

hydrocarbures à chaîne ouverte dominant, tandis que les huiles lampantes et les huiles lourdes contiennent plus de carbures cycliques.

Par la distillation surchauffée, les produits légers engendrent par dissociation des quantités notables d'hydrocarbures non saturés appartenant aux séries éthyléniques, acétyléniques et benzéniques.

En opérant le surchauffage dans des conditions spéciales, on a pu obtenir avec la fraction 70°-170° jusqu'à 30 0/0 d'hydrocarbures aromatiques. Cette observation susceptible d'une application industrielle est l'objet de recherches spéciales.

N. CH.

REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

Le Borax en tannerie

Non seulement le borax nettoie la peau et enlève la graisse, mais il accélère aussi l'assouplissement et le chaulage et empêche ainsi la chaux d'attaquer la peau. Quand il s'agit des lainages et des fourrures, il nettoie la peau et empêche aussi les poils de tomber.

Employé dans les liqueurs tannantes, il facilite le tannage et donne à la peau poids et couleur ; et grâce à lui, on obtient une plus grande quantité de substances non-tannantes actives qu'en employant la méthode ordinaire. Dans le tannage au chrome, on peut employer le borax après le second bain, afin d'enlever l'acide et de conserver la surface bien lisse. Le borax ne doit jamais être employé dans les dernières opérations, mais seulement au début du traitement.

L'industrie italienne de la betterave

D'après un rapport consulaire anglais il semble que la Sicile est appelée à devenir un grand centre pour la production du sucre de betterave. En effet on aurait déjà reconnu que le sol de l'Italie méridionale est extrêmement favorable à la culture de la betterave, en ce sens que le 0/0 du sucre y est bien plus élevé que dans les pays septentrionaux. C'est possible, mais lors d'un récent voyage dans le nord de l'Italie, nous avons eu affaire à un manufacturier italien qui nous déclara, que c'est surtout le nord de l'Italie qui est favorable à la culture de la betterave, mais qu'au fur et à mesure qu'on se dirigeait vers le sud le rendement baissait. Il se peut cependant qu'en Sicile les conditions du sol soient meilleures que dans le sud de la péninsule italienne. En Italie la culture

de la betterave se développe tellement que le même manufacturier trouve avantage à planter en Italie, à importer le produit brut en Belgique et à l'y manufacturer. N'est-il pas curieux que, de par les fertilités du sol italien, on puisse ainsi venir faire concurrence aux produits d'un pays producteur de betterave comme la Belgique ?

Emploi de l'acide hydrosulfureux naissant pour la réduction des dérivés nitrés

(Chem. Centr., 1900, II, 1014)

M. P. Goldberger ne signale la facilité de réduction des composés nitrés à radicaux acides ou basiques par l'emploi de l'acide hyposulfureux naissant, développé par l'addition de zinc à la solution de bisulfite de sodium contenant le composé nitré.

Le paramitrophénol a fourni un rendement de 80 0/0 en paramidophénol.

La paranitraniline a fourni un rendement de 77 0/0 en paraphénylènediamine.

L'acide orthonitrobenzoïque a fourni un rendement de 90 0/0 en acide anthranilique.

Les dérivés nitrés neutres, tels la mono α -dinitrobenzine n'ont pas subi de réduction.

Procédé pour la dissolution de la cellulose

(Rev. prod. Chim., 3, 325)

Thiele recommande de merceriser le coton au moyen de la soude caustique et l'immerger après torsion et égouttage dans une solution ammoniacale d'oxyde cuivrique, qui en opère la solution immédiate, tandis que la liqueur de Schweizer exige pour le même but un contact de plusieurs journées.

Utilisation des sous-produits de l'industrie des huiles minérales

Zeitschr. Argewandt. Chemie.

Lidow avait prétendu que les acides naphthéniques soumis au traitement de l'huile pour rouge donnaient suivant ses essais de teinture des résultats satisfaisants; assertion que les essais de Wischin n'ont pas confirmé, par comparaison avec l'huile tournante de 1^{re} qualité obtenue avec l'huile de ricin.

L'emploi des acides naphthéniques dans l'industrie des savons présente l'inconvénient de donner au produit une odeur persistante et désagréable.

Succédané du celluloid

(Journal des Fabricants de papier, n° 5, 1904)

Suivant le *Journal of Photography*, MM. Cross et Bewan, préconisent comme succédané du celluloid,

un composé découvert par eux et désigné sous le nom d'acétocellulose et dont la supériorité résiderait tout d'abord dans son ininflammabilité. Ce produit serait insoluble dans l'alcool méthylique, l'acétate d'amyle et d'éthyle, le chloroforme est inattaquable par les acides et les alcalis.

La photographie pour la fabrication des plaques souples, séchables par l'alcool, la fabrication des accumulateurs légers, etc., seraient éventuellement des débouchés pour le nouveau produit.

Celluloïd ininflammable

(Journal des Fabricants de papier, 1901, n° 7)

Brevet Peschoïd et Mestrallet :

Gélatine blanche	} En proportion suivant quantité.
Acétate d'alumine.	
Oxyde de zinc	
Sel amalgané (?)	

Lanoline blanche

(Pharmac. Zeit., 1901, 46)

La suinture séparée de l'eau est soumise à l'action de l'eau oxygénée et donne un produit absolument blanc et inodore, très convenable pour pâtes ou crèmes en parfumerie, mais ne pouvant convenir comme excipient pour les onguents, par suite de l'action éventuelle de l'eau oxygénée résiduelle sur les produits médicamenteux présents (L. Keutmann).

Préparation électrolytique de solutions titrées d'acide sulfurique

(Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, 231)

M. Richard K. Meade prépare les solutions titrées d'acide sulfurique par l'électrolyse de solutions de sulfate de cuivre pur cristallisé.

Pour la préparation d'une solution déci-normale d'acide sulfurique, il dissout 12,487 gr. de sulfate cuivrique crist. pur dans 750 cent. cubes d'eau distillée qu'il soumet pendant 8 heures à un courant de 1 ampère à 1,5 ampères. Le cuivre est précipité et l'acide sulfurique est en solution qu'on ramène à 1 litre.

Pour la préparation d'une solution normale d'acide sulfurique, on dissout 124,87 grammes de sulfate cuivrique cristallisé pur dans 800 cc. d'eau distillée et soumet à un courant de 2,5 ampères pendant 12 heures et ramène la solution à 1 litre.

Dans les deux cas l'auteur se sert d'une tige en platine comme anode et d'une feuille de cuivre comme cathode.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

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

Offres et Demandes de l'Industrie Chimique

La ligne : 1 fr. — La première insertion est gratuite pour nos abonnés.

OFFRES

Le nouveau propriétaire d'une **usine hydraulique** de 16 à 20 chevaux, située dans chef-lieu Sud-Ouest, à usage tannerie et vernisserie, installation et outillage mécanique complets, pouvant marcher de suite, ayant une nombreuse clientèle, louerait ou, au besoin, s'associerait avec industriel de sa partie. — S'adresser Ferdinand JEAN, faubourg Saint-Denis, 17.

A louer, force hydraulique 30 chv. sur canal Escaut près gare marchandises avec bâtiments d'usine 4 étages, habitation, dépendances, s'adresser à M. Cacheux à Valenciennes ou 10, rue Ernest-Renan à Paris.

Usine à vendre ou à louer. — Située 4, route de Flandre à La Courneuve (3 k. de Paris), près du Bourget et à proximité de deux canaux (Bourget et Grande Ceinture).

2,800 m. entourés de murs : 5 à 60 mètres couverts, 2 chaudières à vapeur horizontale de 10 chevaux avec arbre de transmission garni de poulies, 2 pompes à eau : puits foré donnant eau abondante. Grande bêche à eau.

Gazomètre de 40 m³.

Bascule pour chariots.

Maison d'habitation : 3 pièces et une cuisine laboratoire de chimie avec tables, vitrine et hotte.

Cet établissement est muni, depuis dix ans, d'une autorisation de première classe.

Prix de location : 3,000 fr. pour la première année. Après bail croissant par période.

Un négociant, résidant en Extrême-Orient, désirerait mettre 40 mille francs dans une affaire de fabrication de bière, de société avec un industriel ayant la pratique de cette industrie, et pouvant apporter le complément du capital requis. Débouchés certains, bénéfices assurés. Ecrire au *Bureau du Journal*.

DEMANDES

Ingénieur-Chimiste, depuis 4 ans dans grande industrie relative aux divers matériaux de construction, cherche utilisation de ses connaissances sur installation, fabrication, contrôle, dans industrie similaire. France ou étranger. Ecrire *F. Gay*, 14, rue des Chartreux (Lyon).

Jeune homme, ancien élève Ecole industrielle, 19 ans, dispensé service militaire, très bonnes références, apte à se mettre au courant industrie quelconque (connaît dessin et électricité) cherche situation avenir. S'adresser à M.-E. *Pozzi-Escot*, chimiste, Malzéville (M.-et-M.).

Un jeune homme, libéré du service militaire, connaissant le russe, l'allemand et l'anglais ayant des notions générales de Chimie industrielle demande un emploi en France ou à l'étranger. S'adresser à M. E. *Bulard*, 24, rue du Dragon, Paris.

PETITE CORRESPONDANCE

E. Pollatschek. — Nous avons répondu directement, les renseignements demandés étant d'un caractère personnel.

BREVET A VENDRE

La Société *Kaliwerke Aschersleben et M. Kubierschky*, titulaires du brevet d'invention n° 290.183. pour : « PROCÉDE POUR LA DECOMPOSITION DES MELANGES DE GAZ ET DE VAPEURS », sont disposés à vendre le dit brevet ou à en concéder la licence d'exploitation en France.

Le procédé qui fait l'objet de ce brevet est en outre applicable aux traitements de gaz de fabrication de coke, à l'extraction de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxygène et autres gaz industriels.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. EMILE BERT, docteur en Droit, Ingénieur-Conseil en matière de propriété industrielle, 7, Boulevard Saint-Denis, à Paris.

III^e CONGRÈS INTERNATIONAL D'ACÉTYLÈNE

Le volume des comptes rendus officiels du III^e congrès international d'acétylène vient de paraître. Ce congrès tenu en septembre 1900 sous la présidence d'honneur de MM. Berthelot, Moissan et Carnot et sous la

présidence effective de M. le Général Sébert membre de l'Institut fut un des plus réussis parmi les congrès internationaux. Les délégués officiels des gouvernements étrangers et du gouvernement français furent nombreux, les débats furent conduits par M. le général Sébert avec la compétence que l'on sait.

Le volume publié aujourd'hui relate en 450 pages tous les détails de cette imposante manifestation et résume les progrès considérables faits par l'industrie encore jeune de l'acétylène.

Le volume est en vente au bureau du congrès, 3, rue Vignon.

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1900, par C. POULENC docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 337 pages avec 213 figures, 4 fr.

Ce volume, où sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie, rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissante que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

On a rangé dans un premier chapitre les nouveaux appareils de physique, s'appliquant à la chimie : mesures des températures, détermination des densités, des poids moléculaires, de la viscosité.

Le deuxième chapitre comprend les appareils de manipulation chimique : fours à mouffes, brûleurs, appareils à acétylène, appareils à faire le vide, agitateurs, appareils à production de gaz, etc.

Le troisième chapitre passe en revue les appareils d'électricité se rattachant aux opérations chimiques. La part de l'électrochimie a été considérable dans les progrès réalisés pendant l'année 1900 : le four électrique tend de plus en plus à passer du laboratoire dans l'industrie.

Le quatrième chapitre est destiné à l'analyse en général, puis à l'analyse des gaz, à l'analyse métallurgique, aux analyses d'industrie chimique, à l'analyse des substances alimentaires et à l'analyse médicale.

Enfin, dans le cinquième chapitre ont été rassemblés tous les appareils intéressants la bactériologie.

Ce volume passe en revue toutes les productions intéressantes réunies à l'Exposition de 1900.

Les grands moteurs à gaz et l'utilisation des gaz de haut-fourneau. — La théorie des moteurs à gaz. — Par M. JULES DESCHAMPS, ingénieur-conseil, ancien élève de l'Ecole Polytechnique. Grand in-4 de 110 pages avec 74 figures. Prix : 7 fr. 50.

Dans cet ouvrage, M. Jules Deschamps, qui s'est voué à l'étude spéciale des moteurs à gaz et gazogènes et de tout ce qui touche la combustion, présente les moteurs à gaz de haute puissance, que fabrique, avec un si grand succès, depuis quelques années, les premières maisons françaises, allemandes, anglaises et américaines.

Il étudie, en outre, l'emploi, avec ces moteurs, des gaz de haut-fourneau et des fours à coke, dont il explique l'économie. Une partie de l'ouvrage traite la question, à l'ordre du jour, de l'épuration des gaz de haut-fourneau.

Enfin, dans cet ouvrage, M. Deschamps, appliquant les principes de la thermo-dynamique, tels que notamment M. Poincaré les a exposés magistralement dans son traité, établit une théorie des moteurs thermiques sans avoir recours aux hypothèses conventionnelles, que l'on a été, jusqu'ici, obligé d'employer.

Il obtient ainsi, deux relations principales, dont il déduit ensuite toute une série de conséquences très importantes pour l'étude des moteurs à gaz ou à pétrole.

Cet ouvrage est le fruit d'un long travail et sa lecture pourra rendre de grands services à ceux, si nombreux, qui songent à transformer leur force motrice et à employer des moteurs à gaz ; à tous les industriels des mines et de la métallurgie ; aux fabricants et aux usagers de petits moteurs et d'automobiles.

N. CH.



Vient de paraître

TEMPÉRATURE ET ÉNERGIES

Essai sur une équation de dimension de la température, ses conséquences thermiques, ses corrélations avec les autres formes de l'énergie

PAR
P. JUPPONT

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Un volume in-16, 97 pages. —
Prix : 2 fr. 50.

ENCYCLOPÉDIE DE L'AMATEUR PHOTOGRAPHE

PAR MM. BRUNEL, CHAUX, FORESTIER et REYNER

TITRES DES VOLUMES

1. Choix du matériel. Installation du laboratoire.
2. Le sujet. Mise au point. Temps de pose.
3. Les clichés négatifs.
4. Les épreuves positives.
5. Les Insuccès et la Retouche.
6. La Photographie en plein air.
7. Le Portrait dans les appartements.
8. Les Agrandissements et les Projections.
9. Les Objectifs et la Stéréoscopie.
10. La Photographie en couleurs.

Chaque volume..... 2 fr.
La collection dans un élégant étui..... 20 fr.



Petite Encyclopédie d'Agriculture

Publiée sous la direction de M. A. LARBALETRIER, Professeur à l'École d'agriculture de Grand Jouan.

En 10 volumes illustrés, couverture en couleurs



TITRES DES VOLUMES

1. Les Engrais..... 4 50
 2. Le Drainage..... 4 50
 3. L'Élevage du Bétail.. 4 50
 4. Le Jardinage. — Légumes et Fleurs..... 4 50
 - 5-6. Le Lait, le Beurre et le Fromage..... 3 »
 7. Les Céréales et Fourrages..... 4 50
 8. Les Arbres fruitiers et la Vigne. 3 »
 9. Le Cidre et le Poiré. 4 50
 10. Les Volailles, Lapins et Abeilles. 4 50
- Les 10 volumes.... 12 fr.

Cette nouvelle Encyclopédie Agricole est publiée sous la direction de M. A. Larbaletrier, le professeur agronome bien connu de nos lecteurs. Selon le sujet dont il traite, chaque volume est mis à la portée de l'agriculteur, du gentleman farmer ou du jardinier, il donne dans un format élégant et commode tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin journellement. — Cette collection aura sa place marquée dans la bibliothèque de la Ferme, du Château et de la Maison de campagne.

DICTIONNAIRE

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

COMPRENANT TOUTES LES APPLICATIONS DE LA CHIMIE à l'Industrie, à la Métallurgie, à l'Agriculture, à la Pharmacie, à la Pyrotechnie et aux Arts et Métiers avec la traduction russe, anglaise, allemande, espagnole et italienne de la plupart des termes techniques

PAR MM.

A. M. VILLON

Ingénieur-Chimiste,
Professeur de technologie chimique.

P. GUICHARD

Membre de la Société chimique de Paris, ancien professeur de chimie à la Société industrielle d'Amiens

AVEC LA COLLABORATION D'UN GROUPE DE CHIMISTES ET D'INGÉNIEURS
Le Tome I^{er} (fascicules 1 à 12) se vend séparément 30 francs.
Le Tome II (fascicules 13 à 22) se vend séparément 25 francs.

1 : Abaca à Acide azotique. — 46 figures.	3
2 : Acide azotique — Acide phénique. — 62 figures.	3
3 : Acide phosphoreux — Acide sulfurique. — 75 figures.	3
4 : Acide sulfurique — Air. — 44 figures.	3
5 : Air — Alliages. — 42 figures.	3
6 : Alliages — Amphibole. — 54 figures.	3
7 : Amphigène — Auramine. — 17 figures.	3
8 : Auramine — Bismuth. — 37 figures.	3
9 : Bismuth — Broggérite. — 27 figures.	3
10 : Brome — Caoutchouc. — 48 figures.	3
11 : Caoutchouc — Chlore. — 55 figures.	3
12 : Chlore — Chromates. — 50 figures.	3
13 : Chromates — Corps composés. — 26 figures.	3
14 : Corps composés — Dialyseurs. — 50 figures.	3
15 : Digestion — Eau. — 66 figures.	3
16 : Eau — Engrais. — 23 figures.	3
17 : Eponge — Explosifs. — 36 figures.	3
18 : Farines — Fer, etc. — 29 figures.	3
19 : Fermentation — Fromages, etc. — 54 figures.	3
20 : Gaïac. — Gaz d'éclairage. — 28 figures.	2
21 : Gaz. — Glucose. — 12 figures.	2
22 : Glucose. — Gypse. — 13 figures.	2
23 : Hallosyle. — Hydrotimétrie. — 14 figures.	2
24 : Hydrotimétrie. — Jaune. — 7 figures.	2
25 : Jaune. — Lin. — 15 figures.	2
26 : Linoléum. — Monazite. — 15 figures.	2
27 : Mordants. — Or. — 25 figures.	2
28 : Or. — Pain. — 27 figures.	2
29 : Pain. — Pétrole. — 21 figures.	2
30 : Pétrole. — Pommade.	2

Fascicules parus à ce jour

Mode de publication :

L'ouvrage paraîtra en 36 livraisons, formera 3 vol., petit in-4.
On peut souscrire, dès à présent, à l'ouvrage complet, au prix de 75 fr. payé d'avance.

VILLE DE PARIS

École de Physique et de Chimie industrielles

L'Association des Anciens Élèves

offre aux **INDUSTRIELS**

de les mettre en relation avec des Ingénieurs-Électriciens et Chimistes capables de leur rendre service.

S'adresser à M. le Vice-Président, 42, rue Lhomond, Paris.