

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

**Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.**

N° 148

TOME XIII

AVRIL 1902

LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

(Historique des procédés par contact)

Par L. PIERRON

Dans un précédent article nous avons passé en revue les procédés primitifs de fabrication de l'acide sulfurique et les principales modifications qui ont été subies par le procédé avec chambres de plomb depuis sa première application industrielle (1746 en Angleterre 1766 en France) j'usqu'à l'époque actuelle.

En ce qui concerne la méthode par contact, le nombre des intéressés pouvant être appelés à un moment donné à examiner l'éventualité d'achat de brevets, de licences, ou même de simples procédés étant extrêmement grand, il nous a semblé utile de leur mettre sous les yeux un relevé bibliographique des documents qui s'y rapportent afin de leur faciliter la tâche et permettre de différencier dans la mesure du possible les choses anciennes des nouvelles.

Action catalytique. — Ne sachant comment expliquer le fait que certains composés inactifs les uns vis-à-vis des autres en mélange, peuvent entrer en réaction après addition de substances spéciales qui cependant ne semblent subir aucune modification. *Berzélius* avait admis qu'il y avait

là manifestation d'une force spéciale, la force catalytique.

Mitscherlich dans une étude extrêmement intéressante (*Annales de Poggendorf*, 1842), a donné aux corps dont le contact déterminait ces phénomènes la dénomination génésique de « substances de contact ».

L'action catalytique est commune à un grand nombre de matières ayant des constitutions chimiques très différentes, c'est ainsi qu'on rencontre parmi elles :

- des produits naturels (pierre ponce, lave, asbeste, etc.) ;
- des métaux (et en particulier ceux appartenant au groupe du Platine) ;
- des oxydes (l'énumération des principaux sera faite plus loin) ;
- des sulfates (l'énumération des principaux sera faite plus loin) ;
- des sulfures, etc, etc. ;
- et des substances organiques telles que le charbon de bois.

Si, chimiquement parlant, il n'y a aucune analogie entre ces divers « catalysants » ils ont par contre, au point de vue physique, un caractère commun, celui de posséder un grand pouvoir absorbant pour les gaz et vapeurs de sorte qu'après avoir au début considéré ces phénomènes comme analogues à ceux de la fermentation on les a long-

temps expliqués par l'énorme compression intérieure et le dégagement de chaleur qui en est conséquence, occasionnée par l'absorption de ces grandes quantités de gaz. *Dobereiner* a par exemple calculé que le noir de platine ayant absorbé 250 fois son volume d'oxygène contient dans ses pores ce gaz à une pression de 1000 atmosphères.

Différentes théories ont été émises depuis, c'est ainsi que :

De la Rive a supposé la formation d'une couche oxygénée à la surface du platine, qui serait successivement réduite et régénérée.

D'aucuns admettaient que la molécule libre O^2 d'oxygène se subdivisait en ses deux atomes dont l'un se fixait sur la substance facilement oxydable et l'autre sur la matière à oxyder.

Traube suppose qu'il se produit temporairement de l'eau oxygénée quand les éléments pouvant lui donner naissance se trouvent en présence.

Berthelot a enfin exposé une théorie tenant compte de :

1° Chaleur de formation des composés dissociables résultant de la condensation opérée dans les pores de la substance de contact ;

2° Chaleur de formation de certaines combinaisons (par exemple de l'hydrure de platine dans le cas de l'hydrogène et du platine) ;

3° Chaleur de réaction.

Si on soumet (comme dans l'expérience classique) un mélange d'hydrogène et d'oxygène à l'action de l'éponge de platine il se produit :

a) De l'hydrure de platine par la combinaison de l'hydrogène avec le platine, ce qui dégage une grande quantité de chaleur ;

b) Décomposition de cet hydrure sous l'influence de l'oxygène avec formation d'eau et régénération du platine, ce qui élève encore la température ;

c) Reformation d'hydrure par action de l'hydrogène arrivant à nouveau sur le platine, etc., etc.

Ces additions successives de chaleur font rapidement arriver le platine au rouge vif et le mélange gazeux s'enflamme.

Les expériences effectuées pour soutenir ou combattre ces différentes théories offrent un vif intérêt, mais nous ne disposons pas ici de la place pour en faire un exposé complet.

Nous rappellerons toutefois qu'en ce qui se rapporte à la combinaison de SO^2 et O par action catalytique, les expériences de *Vöhler* et *Mahta* ont montré qu'il s'effectue des oxydations et réductions successives puisque, si l'on dirige l'acide

sulfureux seul sur l'oxyde de cuivre ou le peroxyde de fer, il y a formation d'anhydride sulfurique en même temps que les oxydes sont ramenés à l'état d'oxydure de cuivre et d'oxyde ferreux noir. Une fois la réduction complète il ne se produit plus d'anhydride sulfurique.

Procédés par contact

Comme on va le voir, depuis fort longtemps déjà on a reconnu la possibilité d'obtenir de l'acide sulfurique par action catalytique mais l'application industrielle de ces procédés tour à tour essayés, abandonnés et repris à différentes époques n'avait jamais pu être effectuée d'une façon assez économique pour rivaliser avec les procédés concurrents. C'est seulement dans ces dernières années que leur mise au point semble suffisamment parfaite pour que l'attention générale soit fixée sur eux et que la question du remplacement des chambres de plomb ait pu être sérieusement envisagée par le professeur *Lunge*.

Période 1831-1898

Bibliographie. — Mars 1831. *Philipps Peregrine* brevète la combinaison instantanée de l'acide sulfureux avec l'oxygène de l'atmosphère, en les faisant arriver en proportions convenables à travers des tubes chauffés de platine, porcelaine (ou autre matière inattaquable par l'acide chaud) contenant du platine en fil ou à l'état très divisé.

L'acide sulfurique formé est absorbé dans des colonnes garnies de plomb, remplies de quartz (ou autres matières réfractaires inattaquables par l'acide sulfurique) et dans lesquelles ruisselle de l'eau ou de l'acide faible.

L'étude de cette réaction une fois mise à l'ordre du jour fut l'objet de nombreuses recherches tant scientifiques qu'industrielles où à côté de travaux originaux se trouvent trop fréquemment des rééditions de choses précédemment connues.

1832. *Dobereiner* qui a étudié d'une façon toute spéciale les diverses combinaisons « catalytiques » effectuées sous l'influence du platine en noir ou éponge, produisit de l'acide sulfurique en amenant sur la mousse de platine humide un mélange de 2 volumes SO^2 et 1 volume oxygène.

A la même époque, *Magnus* refit les expériences de *Philipps* (union de SO^2 avec l'oxygène pur ou l'oxygène de l'air en présence de platine ou de mousse de platine. Il reconnut également des propriétés catalytiques au verre pulvérisé porté au rouge.

Signalons en passant des tentatives du même genre de *Piria* avec de la ponce imbibée de solution platinique.

Dans un très intéressant article publié par la *Revue générale des Sciences*, M. *Haller* rappelle que déjà en 1833 eut lieu une tentative véritablement industrielle effectuée par *Kuhlmann*, dans son usine de *Loos*. La puissance « catalytique » de son agent transformateur (l'éponge de platine), allant malheureusement en diminuant avec le temps il fallut provisoirement renoncer à la nouvelle méthode.

Malgré cela l'enthousiasme resta le même et dans la partie historique du remarquable rapport présenté par le Dr *Knietsch* à l'occasion de la fondation *Hoffmann* on trouve un extrait d'une lettre adressée par *Clément Desormes* à *Schneider* en 1835 montrant que la foi dans le succès final (c'est-à-dire dans la fabrication sans chambres de plomb ni produits nitreux) restait toujours aussi vive. C'est seulement peu à peu, en présence des échecs multiples enregistrés dans les essais que l'on se découragea.

La question étant considérée comme insoluble, fut abandonnée pendant de longues années et toute l'activité se porta sur des perfectionnements à la fabrication dans les chambres de plomb (à cette époque on préconisa différents moyens d'utilisation de l'acide nitrique, au lieu de salpêtre — l'emploi de l'oxygène — l'action de courants électriques, etc., etc.).

En 1848 plusieurs inventeurs annoncèrent simultanément avoir trouvé la solution du problème si longtemps cherché. Le caractère commun aux tentatives qui se succédèrent pendant plusieurs années est la suppression du platine et son remplacement par des substances très diverses.

Schneider déclara catégoriquement être à même de fabriquer l'acide sulfurique au moyen de pierre ponce « préparée » et le Dr *Knietsch* dans le rapport mentionné plus haut donne les conclusions du comité belge devant lequel *Schneider* avait, pendant une journée, transformé en SO_4H^2 l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Il conclut :

« 1° Que, d'après la méthode de *Schneider*, on peut fabriquer l'acide sulfurique sans recourir à l'emploi d'acide nitrique ou d'un nitrate;

« 2° Que les quantités d'acide ainsi obtenues sont voisines des quantités maximum obtenues dans les fabriques travaillant par l'ancien procédé;

« 3° Que le comité, ne connaissant pas le procédé par lequel *Schneider* communique à la pierre ponce, à un degré suffisant, la propriété de faciliter la combinaison de l'anhydride sulfureux à l'oxygène de l'air, doit se borner à citer l'assertion de l'inventeur qui prétend que la préparation de la pierre ponce n'entraîne que des frais très minimes ».

Septembre 1848. *Laming* prétend obtenir de bons résultats en faisant subir divers traitements chimiques à la pierre ponce puis l'additionnant après séchage de 1 0/0 de bioxyde de manganèse. Le produit ainsi obtenu après calcination à 600° F (315° C.) était refroidi à l'abri de l'air.

L'année suivante *C. Blondeau* dirige un mélange d'acide sulfureux, air et vapeur d'eau sur du sable argileux ou ferrugineux ou sur de l'argile calcinée disposée à l'intérieur d'un tube en porcelaine.

Décembre 1849. *Ecarnot J. B.*, combine l'acide sulfureux avec l'oxygène de l'air et la vapeur d'eau en envoyant le tout dans un tube vertical chauffé, rempli de pierre ponce.

1850. *Plattner*, dans son ouvrage sur les procédés industriels de grillage *Métallurgische Röstprocesse*, p. 339, décrit les essais effectués en 1850 à *Freiberg*, pour transformer à l'aide du quartz chauffé, les fumées sulfureuses en acide sulfurique.

Vöhler (1) et *Mahla* en 1852, publient dans une étude très documentée les résultats de recherches sur l'action catalytique de diverses substances. Ils mentionnent comme « agents de contact » d'une grande activité les oxydes de cuivre, de fer, ou de chrome et tout particulièrement signalent l'action très énergique d'un mélange d'oxyde de cuivre et chrome précipités ensemble et portés au rouge sombre.

On lit dans le *Traité de fabrication de l'acide sulfurique* par *Sorel*, qu'en novembre 1852, *Pétrie* effectua la combinaison au moyen de quartz chauffé à 300° dans des tubes en fer émaillé.

Avril 1853. *Robb Georges*, dirige le gaz provenant du grillage de pyrites dans un four à chaux rempli de briques spéciales obtenues en moulant un mélange d'oxyde de manganèse, de résidus de pyrites grillées, d'argile, de coke et goudron.

Août 1853. *W. Hunt* combine SO_2 des fours à pyrites avec O de l'air par passage dans un conduit maintenu à l'incandescence par la chaleur des gaz des fours à pyrites, ce conduit pouvant être

(1) *Ann. de Pharm.*, 81, p. 255.

rempli de pierre ponce, pierre ordinaire en morceaux ou autres matières inattaquables par la chaleur et les acides.

Janvier 1855. *Thornthwaite W.-H.*, revient à l'emploi de substances platinées et adopte l'amianté platinée dont l'usage avait été recommandé en octobre 1846, par *Jullion*, dans une préparation différente (transformation en acide nitreux ou nitrique de divers composés de l'azote).

Mai 1854. *Trueman A.*, se sert comme corps de contact de fil de platine fin roulé en forme de balle ou d'oxydes de fer, cuivre, chrome ou manganèse soit seuls, soit unis à la pierre ponce ou l'argile calcinée.

Janvier 1855. *Schmersahl* et *Bouck*, opèrent avec des substances analogues : asbeste, mélange d'oxydes de cuivre et chrome, platine en fil ou feuilles, coke, etc., etc., mais indiquent en plus la nécessité de purifier l'acide sulfureux par barbotage dans l'eau, avant son mélange avec l'air atmosphérique.

Juin 1855. *Sarrut* se sert d'un appareil de chauffage spécial, ses corps poreux sont le coke ou la pierre ponce.

Janvier 1861. *Drevet* décrivant un dispositif de production d'acide sulfureux et sulfites envisage la production de SO^2 ou SO^2H^2 en envoyant l'acide sulfureux avec de l'air ou de l'oxygène et éventuellement de la vapeur sur de l'éponge de platine contenue dans un tube chauffé.

Deville et *Debray* avaient indiqué comme procédé d'obtention de l'acide sulfureux et de l'oxygène, la décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur.

L'application industrielle de ce procédé est tentée en septembre 1865, par *Gaucher Landrin* et en février 1867, par *Archereau*.

Juillet 1866. *Rémond* ayant pour objet la fabrication de sulfates prépare son acide sulfurique en envoyant l'acide sulfureux et l'air sur ou à travers les oxydes de cuivre ou de chrome seuls ou mélangés.

Mars 1871. *Deacon* conduit de l'acide sulfureux mélangé d'oxygène ou d'air avec ou sans vapeur surchauffée sur des briques ou moreaux d'argile calcinée imbibés de sulfate de cuivre contenus dans une série de tours.

Mai 1871. *Aubertin* obtient l'acide sulfurique par l'action de SO^2 ou H^2S sur des composés chromés (sesquioxyde de chrome ou chromates),

Septembre 1875. *Squire* dissocie l'acide sulfuri-

que en SO^2 , O et HO^2 , absorbe l'eau par passage dans une tour emplie de coke arrosé par de l'acide sulfurique et dirige le mélange SO^2 et O dans un tube ou chambre en platine ou matière réfractaire contenant une substance catalytique à base de platine ou de certains oxydes métalliques.

L'anhydride formé est absorbé dans l'acide sulfurique et les gaz non condensés passent à travers un second « recomposeur ».

En même temps *Winckler* (octobre 1875), livrait à la publicité un travail résumant ses études sur la question, Produisant également SO^2 et O par le procédé *Deville* et *Debray*, il les avait successivement « recomposés » sur les diverses substances catalytiques connues à cette époque. Il concluait en signalant comme les plus actives, celles à base de platine divisé et parmi ces dernières en première ligne l'amianté platinée.

Les résultats très encourageants obtenus déterminèrent à répéter ces expériences sur une grande échelle, aux usines royales de Freiberg, mais elles durent être abandonnées par suite de la présence de composés arsenicaux dans l'acide, en dépit des soins apportés à la précipitation de ces corps par H^2S (*Deutsche Industrie Zeitung*, 1878, p. 405).

Cependant le même thème fut retravaillé ailleurs et dans *Lunge et Naville* (tome III, p. 445), on trouve des détails sur la manière dont l'opération était conduite chez *Majert et Cie*, à Schlebusch.

L'acide sulfurique était dissocié dans deux cornues, les gaz obtenus passant dans un réfrigérant y abandonnaient un mélange d'acide non décomposé et d'eau chargée en SO^2 . Après séchage dans une tour où ruisselait de l'acide à 60, ils étaient dirigés dans un cylindre en fonte divisé par des tamis sur lesquels reposait l'amianté platinée. Dans sa proposition primitive (*Lunge Naville*, t.I, p. 470). *Winckler* disposait au sommet des fours un moufle rempli de tubes en grès (contenant l'asbeste platinée). Les vapeurs reçues dans des chambres de plomb se liquéfiaient et l'acide coulait dans des réservoirs en fer blanc.

A partir de cette époque et pendant plusieurs années les essais tant industriels que scientifiques s'effectuent de tous côtés et on emploie même des procédés mixtes dans lesquels une partie de SO^2 total est utilisé par le procédé de contact et le reste dans d'autres dispositifs.

Mars 1876. *Neale* après avoir soumis à la distillation certains sulfates amène les gaz résultant sur

du platine spongieux ou des oxydes de cuivre, fer ou chrome afin d'y effectuer l'union de SO^2 et O.

Mai 1876. *Wallace* emploie l'éponge de platine ou la ponce platinée pour combiner le gaz provenant de la décomposition de $\text{SO}^2 + \text{H}^2$ et desséchés ou provenant de fours à pyrites.

Janvier 1878. *Messel* brûle le soufre dans l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau. SO^2 et O en excès sont conduits à température élevée sur l'éponge de platine, l'amiante platinée ou des oxydes de cuivre) chrome ou fer.

Janvier 1878. *Majert* substitue les oxydes de cuivre, chrome ou fer aux composés de platine et l'emploi de récipients en fer à ceux en produits réfractaires.

Avril 1878. *Wirth* préconise l'emploi de tubes de graphite chauffés et garnis de pyrites, amiante platinée ou analogues. Les gaz sont refroidis et condensés.

Août 1882. *Rath* refroidit le mélange gazeux provenant du grillage des pyrites dans un condenseur formé d'un grand nombre de tubes verticaux en plomb soudés à leurs deux extrémités dans une plaque de plomb et plongés dans un mélange réfrigérant, de là il l'envoie dans une tour en plomb où coule $\text{SO}^2 + \text{H}^2$ concentré. Leur vitesse (6 cm. par seconde) est déterminée par l'aspiration d'une trompe qui aspire en même temps l'air nécessaire et refoule le tout dans un four spécial. Le foyer de ce four est garni d'un certain nombre de cornues verticales en fonte à revêtement réfractaire remplies de substances de contact et chauffées au rouge sombre dans lesquelles les gaz pénètrent par la partie supérieure.

Mars 1883. *Ramsay* absorbe SO^2 impur dans des sulfites alcalins etc., etc., afin de former des bisulfites qui par chauffage dégagent SO^2 pur.

Cet acide pur mélangé d'air ou d'oxygène dirigé sur du platine très divisé se transforme en acide sulfurique.

Février 1887. *Hœnisch* et *Schröner* opèrent sous pression, un mélange de 25 0/0 SO^2 et 75 0/0 air est envoyé dans des tubes en fer épais et très étroits portés au rouge faible et contenant l'amiante platinée.

Février 1888. *Daguin* et *Cie* choisissent comme substance de contact les sulfates de manganèse, cuivre ou fer répartis sur des matériaux inattaquables par l'acide sulfurique.

Mars 1888. *Elice Clarke* dirige dans un four à pyrite ou à soufre, de l'oxygène pur et sec préparé

par le procédé *Brin* en quantité telle que SO^2 produit et O en excès puissent au contact d'amiante platinée donner SO^3 , les gaz non combinés font au moyen d'un dispositif spécial retour à l'appareil.

Il mentionne également plusieurs points dont on reconnaît tout particulièrement l'importance en ce moment.

1° Une purification de l'acide sulfureux des matières entraînées ou sublimées, au moyen de chambre de dépôt.

2° L'emploi de la chaleur des gaz sulfureux pour chauffer les tubes contenant la matière catalytique.

3° La nécessité de régler soigneusement la température qui ne doit être ni élevée, ni trop basse (préférentiellement au rouge sombre ou en dessous).

Avril 1889 (brevet allemand, n° 52.000). *Schuberth* filtre les gaz SO^2 O obtenus dans la distillation du sulfate de fer, les aspire au moyen d'une pompe et les dirige dans un cylindre rempli de tamis superposés sur lesquels la matière catalytique est répartie.

Juillet 1889. *Starck* amène dans un appareil de contact renfermant des substances à base de platine les gaz SO^2 et O produit en même temps que l'anhydride sulfurique dans la calcination du sulfate de fer.

Période actuelle

Malgré d'incessantes recherches dans les laboratoires scientifiques et les usines, l'emploi de ces différentes matières ou de ces divers dispositifs n'avait permis de fabriquer dans de bonnes conditions économiques que l'acide fumant.

Au point de vue rendement *Winckler* avait utilisé :

73. 3 0/0 de SO^2 avec SO^2 et O pur

47. 4 0/0 de SO^2 avec SO^2 et air

41. 5 0/0 de SO^2 avec un gaz à 4 0/0 de SO^2 produit par combustion du soufre dans un courant d'air, et en 1897 le professeur *Lunge* qui a non seulement fait de nombreux travaux scientifiques sur la question mais encore suivi la marche de certaines installations industrielles estimait (Mineral Industry of the United States, and other countries, p. 130) qu'une utilisation de 67 0/0 pouvait être obtenue et considérée comme très satisfaisante.

La première nouvelle d'une solution pratique du problème si longtemps cherché parvint au monde industriel quand la firme *Meister Lucius et Bruning* (brevet allemand 6 janvier 1898 et brevet fran-

çais 14 mars 1898) annonça qu'elle était à même de fabriquer économiquement par contact les acides de toutes concentrations.

« Nous réussissons par notre nouveau procédé à préparer l'acide sulfurique anhydre à si bon marché que même sa transformation en acide sulfurique ordinaire, comme il est obtenu par le procédé des chambres de plomb ou avec des appareils en platine serait profitable (avantageuse) ».

Sa revendication était la suivante :

« Nous revendiquons comme notre invention le procédé de fabrication d'acide sulfurique anhydre caractérisé par la transmission de la chaleur qui se produit par la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène sur les gaz entrants afin d'y produire la température nécessaire à la réaction ».

Ce fut le signal de la prise de nombreux brevets et publications par lesquelles ceux qui s'occupaient de la question s'empressèrent de réserver leurs droits. Son étude fut reprise de tous côtés avec un nouvel enthousiasme.

Parmi les sociétés, firmes ou techniciens s'occupant de la question, il faut mentionner :

ALLEMAGNE. — *Meister Lucius et Bruning, Badische Anilin et Soda Fabrik, Verein Chemischer Fabrik Mannheim, Actien Gesellschaft für zinc Industrie, Babatz.*

BELGIQUE. — *Société l'Anhydride* (brevets Raynaud-Pierron).

FRANCE. — *Sébillot.*

HOLLANDE. — *Ketjen et Cie.*

Comme procédés mixtes, c'est-à-dire dans lesquels une partie seulement de l'acide sulfureux est transformée en acide sulfurique par action catalytique, étant donné qu'il n'y a pas de brevets, les publications officielles font défaut, nous nous bornerons à citer les installations ou études effectuées par :

ALLEMAGNE. — *Dr Rabe* (représenté par M. *Niedenführ*), *Rhenania* (procédé *Hasenclever*).

ANGLETERRE. — *Messel, Wischine.*

RUSSIE. — *Société Tenteleef.*

Brevets

Meister Lucius et Bruning (ou en France *Cie Parisienne de couleurs d'aniline*). Cette firme a repris de nouveaux brevets.

Brevet allemand 17 mai 1898. Modification au procédé précédent dans le cas où l'on doit seulement préparer de l'acide fumant tenant de 15 à

30 0/0 SO_2 . Avant d'entrer dans la chambre contenant la matière de contact le mélange gazeux est additionné de vapeur d'eau surchauffée.

Cet artifice permet d'élever la température au point le plus convenable pour la réaction et communique de plus à la masse une grande capacité calorifique. La réaction entre SO_2 formé et H_2O dégage une quantité de chaleur qui est récupérée pour la réaction et permet pour un cube donné d'appareil de fournir aux réactifs une plus grande somme de calories dans un même temps déterminé.

Brevet additionnel 20 juin 1898. Modification au brevet principal consistant à mélanger les gaz sortants et contenant SO_2 avec de la vapeur afin de transmettre plus vivement la chaleur contenue dans ces gaz, arrivant sur les corps de contact.

Brevet perfectionné 13 janvier 1899. On règle la température des gaz dans la chambre de contact en y mélangeant aux endroits convenables des gaz froids contenant du SO_2 .

Brevet 29 janvier 1901. Les gaz sortant du premier catalytique sont refroidis à 430° environ soit extérieurement par un serpentín extérieur, soit intérieurement par un mélange direct des gaz chauds avec des gaz froids ne participant pas à la réaction, puis on les dirige à cette température dans une seconde chambre de contact.

Une seconde méthode consiste à élargir la chambre de contact et à refroidir peu à peu par l'une des deux façons indiquées de façon à ce que les gaz qui ont 530°C . environs en entrant sortent à 430°C .

Les principales substances catalytiques utilisables sont :

1^o Les métaux du groupe du platine.

2^o Les oxydes et sulfates de Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Ur, Cu.

3^o Les combinaisons oxygénées de Al, Be, Zr, Ce, Di, La, Th, Ti, Si, et de presque tous les métaux rares.

4^o Les mélanges du N^o 1 avec une ou plusieurs substances des N^{os} 2 et 3.

5^o Les mélanges de deux ou plusieurs substances mentionnées sous les N^{os} 2 et 3.

Badische Anilin et Soda Fabrik. Brevet français, 17 août 1898, brevet allemand, 3 juin 1898. Procédé consistant à étendre la substance dans le tuyau de contact sans porter préjudice à la faculté de pouvoir refroidir celui-ci de l'extérieur, et sans laisser d'autre chemin libre que celui à travers la substance catalytique, disposée en plusieurs cou-

ches minces séparées les unes des autres et placées l'une au-dessus de l'autre.

Procédé caractérisé en ce que les appareils contenant la masse de contact et recevant le mélange gazeux porté à la température de la réaction, débarrassé au besoin des impuretés nuisibles, sont soumis à un refroidissement extérieur et réglable afin de leur enlever la chaleur en excès formée et nuisible à la réaction.

Brevet français, 280 649. Mode de purification de SO^2 , en mélangeant les gaz chauds provenant du grillage des matériaux sulfurés avec un courant de vapeur ou de gaz, puis, après dilution par la vapeur d'eau, lavant jusqu'à ce que les essais optiques et chimiques en montrent la pureté.

Brevet français, 309 674, du 4 avril 1901. Production de supports (substrata poreux) destinés à recevoir la substance catalytique en mélangeant intimement soit à l'état sec soit à l'état pâteux des oxydes ou hydroxydes ou bien des sels alcalins, alcalino terreux ou métalliques dérivés d'un acide volatil avec des sels composés de bases volatiles et d'acides peu ou non volatils et à chauffer ces mélanges jusqu'à ce que l'effet décrit ait été atteint.

Brevet français, 312 352, du 31 mai 1901. Masses catalytiques obtenues en traitant par des sels de platine les oxydes de fer, cuivre et chrome, leurs mélanges ou bien des substances qui contiennent ces oxydes ou leurs mélanges, puis à chauffer les masses ainsi obtenues.

Brevet français, 312 228, du 28 juin 1901. La production de l'anhydride sulfurique au lieu de se faire dans un seul appareil comme dans le procédé du 17 août 1898 est réalisée avec économie de substance platinée en opérant dans deux ou plusieurs appareils ou phases avec élimination intermédiaire du SO^3 formé jusque-là.

Brevet belge, 158 923, du 30 septembre 1901. Procédé d'absorption des vapeurs d'anhydride sulfurique par contact avec un acide sulfurique dont la concentration est maintenue entre 97 et 99 0/0 d' H^2SO^4 par une dilution bien réglée.

Sébillot (brevet français, 280 512, 11 août 1898) emploie pour la production d'acide, les gaz de grillage contenant SO^2 , de l'air et de la vapeur d'eau.

La combinaison s'effectue dans une première colonne où ils passent de haut en bas et rencontrent des plaques, perforées, en céramique ou pierre de Volvic, portant une couche de coke, pierre ponce ou oxydes métalliques propres à faciliter la réaction. Dans une seconde tour, de

construction analogue mais arrosée d'eau, ils marchent de bas en haut.

Brevet belge, 151 562, 13 août 1900. Système et appareil de fabrication de l'acide sulfurique avec matière de contact comprenant :

Refroidissement et épuration des gaz sulfureux par passage à l'intérieur d'une chambre contenant des tuyaux en plomb dans lesquels passe un courant d'eau avec emploi éventuel d'une pluie d'eau.

Four catalytique à moufle construit en briques inattaquables aux acides, chauffé latéralement et par la voûte de manière à porter les matières catalytiques et le mélange gazeux à température constante aussi élevée qu'il est utile pour obtenir le maximum de rendement.

Chauffage de l'air par circulation dans des tuyaux situés dans les canaux où passent les gaz de la combustion.

La condensation est produite dans une chambre refroidie au moyen de tuyaux de plomb traversés par un courant d'eau et même par une pluie d'eau.

Verein chemischer fabriken in Mannheim. Brevet français, 280 393, 8 août 1898. Procédé consistant à faire passer l'acide sulfureux sur les pyrites grillées, en observant les indications suivantes :

Elimination de l'humidité en desséchant l'air destiné à l'oxydation au moyen de SO^4H^2 concentré. Etanchéité complète du four. Utilisation immédiate des corps ou oxydes destinés à être substance de contact (oxydes de fer, de chrome, de cuivre, ou mélanges de ces corps) après leur calcination sans qu'ils aient eu à subir d'une façon sensible l'influence des agents atmosphériques.

Marche de l'opération à la température des gaz sortants des fours de grillage, soit 600 et 700°, température à laquelle les résidus de pyrites doivent être maintenus pendant toute la marche de l'opération.

Brevet allemand, 108 446, 17 décembre 1898. Modification au précédent consistant à diluer le mélange gazeux avec de l'air de manière à ce qu'il n'y ait plus que 2 à 3 vol. 0/0 de SO^2 dans le gaz à l'entrée de la chambre de réaction.

Brevet français, 285 459, 31 janvier 1899. Four de grillage permettant de réaliser les conditions indiquées dans le brevet principal et comportant une chambre de contact léchée par les gaz chauds provenant du compartiment de grillage.

Verein chemischer Fabriken et Clemm. Procédé de purification des gaz renfermant SO^2 et d'oxydation en vue de sa transformation en SO^3 par emploi

d'oxyde de fer dans un premier catalytique puis de substances platinées dans un second.

Pour protéger la platine une filtration des gaz a lieu dans un récipient rempli de grains de dimensions convenables ou de substances sèches, fibreuses ou feutrées non attaquables par les acides.

La résistance de la matière de contact pour le passage des gaz est réduite en lui donnant la forme des tissus, treillis, etc., ce qui permet de diriger le courant gazeux dans une direction convenable.

Clemm (brevet français, 291 093, 6 novembre 1899). Procédé consistant à employer comme matière de contact le sulfate de cuivre porté au rouge. Ce sel est mélangé avec de l'argile humectée; après moulage de la pâte obtenue, on en chasse l'humidité par chauffage.

Actien Gesellschaft für Zinc Industrie (brevet français, 140 984, 16 février 1899). On prépare la partie catalytique en mélangeant la solution platinique avec des sels solubles alcalins ou alcalino-terreux. L'ensemble est séché à l'étuve, puis on en forme des grains.

Brevet belge, 152 713, 16 octobre 1900. Appareil pour l'opération de la catalyse consistant en une chaudière ou chambre munie à l'intérieur de cloisons de séparation épaisses et pourvues d'un ou de quelques orifices de passage pour les gaz.

Pratt Process Company (brevet français, 142 809, 23 mai 1899). L'appareil de fabrication est à circulation, une soufflerie enlève les gaz partiellement épuisés de la partie postérieure de l'appareil et les ramène dans la partie antérieure, où ils se mélangent avec les substances gazeuses, nouvellement admises, venant des générateurs.

Babatz (brevet français, 296 901, 6 février 1900) utilise la chaleur des gaz des fours de grillage pour chauffer les gaz purifiés et concentrer l'acide sulfurique. Ces gaz, mélangés à la vapeur, sont refroidis et débarrassés de leurs impuretés avant d'aller à l'appareil de contact. Une seconde utilisation de la chaleur est également effectuée en disposant la partie contenant les corps de contact de façon à être chauffée par le four de grillage. Pour le lavage des gaz, il emploie une solution d'acide sulfureux qui purifie et enrichit tout à la fois. Ses corps de contact ont la forme de sphères, cylindres, prismes, etc.

Société l'Anhydride (brevets Raynaud-Pierron). Brevet belge, 147 959, 15 février 1900. Purification de l'acide sulfureux par compression suivie de

détente brusque, par exemple en faisant absorber SO_2 dans des corps poreux à température peu élevée puis chauffant pour l'en dégager.

On travaille soit à température uniforme avec des corps catalytiques à teneur en platine croissante puis décroissante, soit avec des corps à teneur uniforme à température croissante puis décroissante.

Ces substances de contact sont obtenues en répartissant un métal du groupe du platine sur des oxydes réfractaires poreux à fonctions acides.

L'opération s'effectue dans des tubes ou appareils contenant les corps pouvant être disposés en série méthodique comme dans les appareils Hargreaves ce qui permet de réaliser facilement les variations de température et au besoin de supprimer un ou des éléments sans interrompre le travail.

De Haën (brevet français, 22 avril 1901). Procédé utilisant comme substances catalytiques les combinaisons vanadiques.

En dehors de ces brevets il y a lieu de mentionner le travail d'ensemble du Dr *Knietsch* (discours prononcé à la fondation Hoffmann le 19 octobre 1901) œuvre magistrale dans laquelle il donne les résultats d'expériences nombreuses effectuées pour la mise à point de son procédé par « contact ».

Dans cette étude il envisage non seulement la manière dont l'acide sulfurique se forme ou se dissocie lorsqu'on fait varier les conditions opératoires mais encore il fournit des données inédites très précises et très complètes relatives aux propriétés physiques et chimiques des acides de différentes richesses.

Résumé.

Il serait trop long de reprendre successivement les brevets énumérés ci-dessus pour examiner leur validité et mettre en relief les perfectionnements réellement obtenus par certains d'entre eux, aussi nous bornerons-nous à signaler les points principaux sur lesquels on a basé leur application industrielle.

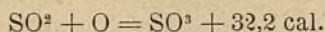
Voici tout d'abord ceux admis d'une manière générale par les techniciens.

Température.

A. — La réaction entre SO_2 et O s'effectue quand ces gaz et la matière de contact sont portés à température convenable.

B. — Ainsi que l'ont constaté *Hess* (1842) et *Thom-*

sen (1873) cette combinaison dégage une grande quantité de chaleur



C. — Pour une même matière de contact la proportion entre SO^2 et O combinés est, dans de certaines limites, fonction de la température, c'est ainsi que pour l'amiante platinée à 8-10 0/0 de Pt il y a lieu d'opérer vers le rouge sombre (car au-dessus il y a dissociation d'une partie de l'acide sulfurique formé).

Corps de contact.

D. — De nombreuses substances jouissent des propriétés catalytiques mais jusqu'à présent on n'annonce comme utilisés *industriellement* que ceux à base de platine d'oxyde de fer.

E. — Pour placer un corps de contact dans les conditions de travail les plus favorables il faut réunir certaines conditions relatives à la température, la teneur des gaz et leur vitesse.

F. — Les agents catalytiques à base de platine très divisé sont les plus actifs et nécessitent la plus basse température de réaction.

G. — Les résidus de pyrites sont les substances à base d'oxyde de fer les plus économiques, mais ils sont moins actifs que les précédents et la température à laquelle doit s'effectuer la combinaison est plus haute.

Acide sulfureux et oxygène.

H. — Avec les corps à base de platine il est nécessaire de purifier les gaz provenant du grillage des minerais sulfurés, sans quoi leur puissance de transformation diminue et finit par être nulle.

I. — Quand on fait usage de résidus de pyrites cette purification préalable n'est pas nécessaire mais on doit les recharger assez fréquemment.

J. — L'emploi, proportions théoriques de SO^2 et O purs n'est pas avantageux. On a de meilleurs résultats quand l'un des deux est en excès.

K. — La véritable source industrielle d'oxygène est l'air dont l'emploi se fait couramment sans difficultés spéciales.

L. — On peut sans inconvénient faire entrer la quantité totale d'oxygène dont on aura besoin (sous forme d'air) par les fours à pyrites au lieu d'en introduire une partie dans le four catalytique.

M. — Il doit naturellement y avoir un contact aussi intime que possible entre les gaz et l'agent catalytique.

Circulation des gaz.

N. — La circulation des gaz à travers les différents appareils s'effectue par des moyens mécaniques.

O. — Il est inutile d'opérer sous pression pour obtenir la combinaison de SO^2 et O mis en présence des « substances de contact ».

Acide sulfurique formé.

P. — Le mode le plus avantageux à employer pour récolter l'acide formé consiste à l'absorber dans l'acide sulfurique concentré ce qui permet, au moyen d'un réglage convenable, d'obtenir la richesse d'acide que l'on désire.

Combustible.

Q. — Il est possible de réaliser une économie de combustible en utilisant la chaleur dégagée pendant la réaction ou celle des gaz sortant des fours à pyrites.

En dehors de ces grandes lignes il y a divergence entre les techniciens au sujet du *modus operandi* permettant d'obtenir le meilleur prix de revient.

Le but à réaliser étant de transformer en acide sulfurique la plus grande quantité possible du SO^2 produit deux méthodes peuvent être employées.

Régler la température du four catalytique de manière à ce qu'il n'en sorte qu'une proportion très faible d'acide sulfureux.

Faire suivre un four catalytique ordinaire (dans lequel une proportion sensible de l'acide sulfureux sort non combiné) d'un ou plusieurs autres fours chargés de combiner le SO^2 qui a échappé à la réaction dans le premier ; ces différents fours pouvant contenir soit la même substance catalytique, soit enfin des substances ayant des actions catalytiques différentes.

« Ce dernier principe, combinaison dans plusieurs appareils successifs a été depuis peu reconnu industriellement le plus pratique car, ainsi qu'on peut le voir, certaines firmes telles que la Verein Chemische Fabrik de Mannheim, la Badische Anilin et Soda Fabrik, Meister Lucius et Bruning après avoir dans des brevets primitifs envisagé l'opération comme s'effectuant dans un seul catalytique ont pris de nouveaux brevets décrivant l'emploi de plusieurs appareils comme plus avantageux ».

En ce qui concerne les méthodes spéciales adoptées dans les divers procédés préconisés et énumé-

rés plus haut, aucune n'a jusqu'à présent réussi à acquérir une supériorité définitive sur les concurrentes.

L. PIERRON.

La fabrication des parfums synthétiques et artificiels

Par J. DESALME (suite)

Aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères artificielle)

L'essence d'amandes amères naturelle est constituée en majeure partie par de l'aldéhyde benzoïque C^6H^5COH accompagnée de phène-éthol-nitrile $C^6H^5.CH(OH).CAz$ et d'acide cyanhydrique $CAzH$. En parfumerie on peut parfaitement la remplacer par l'aldéhyde benzoïque pure qui constitue l'essence d'amandes amères artificielle.

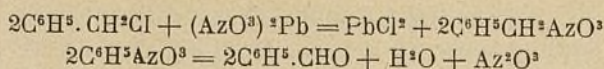
Cette aldéhyde est produite en grande quantité par l'industrie chimique qui en fait un énorme consommation pour la fabrication des matières colorantes artificielles, de la série du triphénylméthane. Son prix est devenu relativement minime et permet son emploi pour la fabrication des savons même communs en remplacement de l'essence de mirbane (nitrobenzène $C^6H^5AzO^2$) qui possède une odeur d'amandes amères très grossière et dont l'emploi diminue de plus en plus. La différence de prix est largement compensée par la finesse d'odeur obtenue au moyen de l'aldéhyde benzoïque. Le seul inconvénient résultant de l'emploi de l'aldéhyde est son peu de résistance dans les mauvais savons. En effet lorsque par un mauvais travail en savonnerie on obtient des savons trop alcalins la soude caustique en excès transforme l'aldéhyde benzoïque en un mélange d'alcool benzylique et d'acide benzoïque inodores.

La matière première servant à l'obtention de l'essence d'amandes amères artificielle est le toluène $C^6H^5CH^3$ qui est extrait des produits de distillation de la houille.

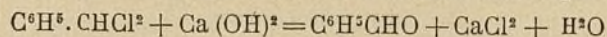
Quand on fait passer un courant de chlore dans du toluène à l'ébullition, il y a attaque du groupement C^6H^5 et remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène par du chlore.

Si l'on fait passer une quantité de chlore insuffisante, il se forme du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$ liquide d'une odeur piquante provoquant le larmolement,

Ce produit soumis à l'ébullition avec une solution d'azote de plomb, suivant le procédé Lauth et Grimaux fournit de l'aldéhyde benzoïque:



Si dans le toluène à l'ébullition on fait passer une quantité de chlore suffisante, il se produit du chlorure de benzylidène $C^6H^5CHCl^2$ qu'une ébullition avec un lait de chaux sous pression transforme en aldéhyde benzoïque avec un rendement théorique.



C'est ce dernier procédé qui est employé par l'industrie des matières colorantes,

Quel que soit le procédé employé, l'aldéhyde est purifiée en l'agitant avec une solution concentrée de bisulfite de soude; il se forme une masse cristalline constituée par la combinaison bisulfite de la benzaldéhyde $C^6H^5CH(OH) - SO^2Na$. On essore ces cristaux et les décompose par le carbonate de soude ou la soude caustique à l'ébullition et on entraîne l'aldéhyde régénérée au moyen de la vapeur d'eau. Malgré toutes ces purifications, l'aldéhyde benzoïque obtenue n'a pas la finesse d'odeur de celle isolée de l'essence d'amandes amères naturelle.

Lorsque l'on chlore le toluène, il y a des traces de chlore fixés dans le noyau et l'on obtient de très petites quantités de chlorure de benzyle chloré et de chlorure de benzylidène chloré de sorte que l'aldéhyde obtenue contient également des traces de benzaldéhyde chlorée $C^6H^4.Cl - CHO$ dont l'odeur est piquante et désagréable. Les purifications au bisulfite de soude ne peuvent éliminer ces impuretés car elles contiennent le groupement aldéhydrique et se comportent par conséquent comme l'aldéhyde benzoïque elle-même.

Pour obtenir l'aldéhyde benzoïque pure ou aldéhyde benzoïque exempte de chlore on est obligé d'avoir recours au procédé au chlorure de benzyle et de s'attacher à obtenir ce composé absolument pur.

Pour cela on le soumet à une série de distillations fractionnées et on ne prend que le cœur de la portion bouillant à 90° sous 40 mm. de pression, que l'on traite par le nitrate de plomb.

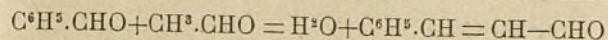
L'aldéhyde benzoïque pure est un liquide incolore bouillant à $179^\circ 4$. Densité 1,0499 à 14.6 . Soluble dans 30 parties d'eau et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Aldéhyde cinnamique (*Cannelle artificielle*).

Cette aldéhyde possède la constitution $C^6H^5=CH-COH$ c'est le principal constituant de l'essence de cannelle de Chine et de Ceylan dont elle possède l'odeur.

Sa préparation artificielle s'effectue au moyen de l'aldéhyde benzoïque et de l'aldéhyde éthylique par un procédé analogue à celui employé pour la production de la pseudoionone.

Ces deux aldéhydes s'unissent en présence d'acalis étendus avec séparation d'une molécule d'eau.



La condensation s'effectue en milieu aqueux ou alcoolique.

On emploie par exemple:

5 parties d'aldéhyde benzoïque et 4 parties d'aldéhyde éthylique que l'on dissout dans 10 parties d'alcool. Cette solution est refroidie à 10° et l'on ajoute en 5 à 10 minutes 10 parties d'une solution de soude à 25 ou 30 0/0 préalablement refroidie à cette même température. On agite énergiquement et on abandonne le mélange à lui même (1). L'aldéhyde cinnamique formée est décantée, lavée à l'eau, puis séchée et rectifiée dans le vide. Elle bout à $128-130^\circ$ sous une pression de 20 millimètres de mercure. $D = 1.0497$.

Aldéhyde salicylique. Coumarine.

L'aldéhyde salicylique $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow COH (1) \\ \searrow OH (2) \end{matrix}$ ou aldéhyde orthoxybenzoïque constitue l'essence de *Reine des prés*.

Son principal emploi est la préparation de la coumarine.

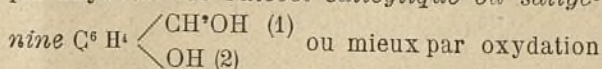
On la prépare, suivant la méthode de Reiner par l'action du chloroforme et de la soude sur le phénol.

On emploie 15 parties de chloroforme et 10 parties de phénol dissous dans une solution alcaline renfermant de 30 à 35 parties d'eau et 20 parties de soude; en chauffant à $50-60^\circ$ la réaction se déclare aussitôt on continue à chauffer pendant une demi-heure, puis on distille l'excès de chloroforme. Le produit de la réaction est acidulé et l'huile qui se sépare est distillée dans un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'aldéhyde salicylique et du phénol non attaqué; ce dernier reste dissous dans l'eau du distillat; l'aldéhyde, décantée est séchée puis rectifiée.

Le produit obtenu bout à $196^\circ 5$; sa densité est de 1.173.

Les rendements dans cette opération ne sont pas considérables et ne dépassent pas 10 0/0.

L'aldéhyde salicylique peut se préparer aussi par oxydation de l'alcool salicylique ou saligénine



de la *Salicine* combinaison naturelle de *glucose* et de *Saligénine* que l'on obtient par épuisement à l'eau bouillante de l'écorce de saule et concentration après digestion sur du massicot.

On emploie 3 parties de salicine, 3 parties de bichromate de potassium, 4 parties et demie d'acide sulfurique concentré et 36 parties d'eau.

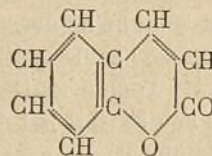
Le bichromate est mélangé avec la salicine et le $2/3$ de l'eau; on agite et on introduit l'acide sulfurique dissout dans le reste de l'eau.

Il se manifeste peu à peu une réaction qui élève la température du liquide à $60-70^\circ$; le liquide prend une coloration verte; on chauffe doucement et on distille jusqu'à ce que l'eau qui passe ne soit plus laiteuse. L'aldéhyde est décantée et séchée.

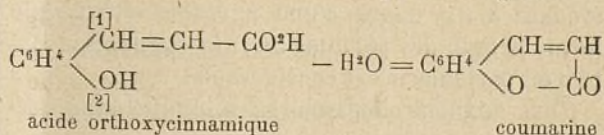
250 grammes de salicine fournissent environ 60 grammes d'aldéhyde salicylique.

Dans la pratique, on donne la préférence au procédé au phénol, chloroforme et soude.

Après rectification, l'aldéhyde salicylique est transformée en *coumarine*:



ou anhydride de l'acide orthoxycinnamique.



La coumarine est le principe odorant de la *fève Tonka*.

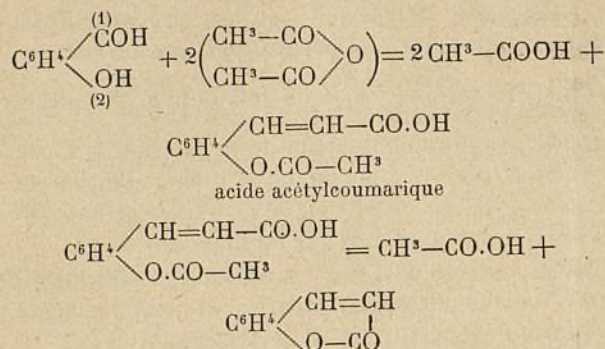
On peut aussi la retirer du *Mélilotus vulgaris* et surtout des feuilles d'une plante de l'Amérique du Nord, le *Liatris odoratissima* Willd (Composées).

La coumarine du commerce possède soit cette dernière origine, soit l'origine synthétique.

La synthèse de la coumarine s'opère par le procédé de Perkin modifié par Tiemann: action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium.

(1) Böhringer et Söhne. Brev. 256.415.

ondu sur l'aldéhyde salicylique. La réaction est la suivante :



On chauffe au bain d'huile 3 parties d'aldéhyde salicylique, 5 parties d'anhydride-acétique et 4 parties d'acétate de sodium fondu.

Le bain d'huile est chauffé de façon que l'anhydride acétique soit porté à l'ébullition.

Le produit de la fusion est traité par l'eau.

Il se sépare un mélange huileux de coumarine et d'acide acétylcoumarique. Ce mélange, est dissous dans l'éther et agité avec une solution de carbonate de soude qui enlève l'acide acétylcoumarique. La solution éthérée est ensuite distillée pour recueillir la coumarine.

La solution de carbonate de soude est acidulée par un acide minéral et l'acide acétylcoumarique mis en liberté est chauffé au-dessus de son point de fusion. Il distille de l'acide acétique et il reste une huile qui à côté d'acide inattaqué contient de la coumarine, on l'en extrait par le même traitement que précédemment.

La coumarine se présente en cristaux blancs, fondant à 67° doués d'une agréable odeur. Elle forme la base des parfums au *foin coupé*. Son emploi en parfumerie est considérable.

Nous donnons ci-dessous sa solubilité dans l'alcool.

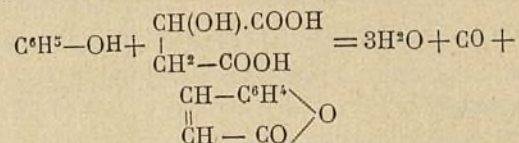
100 p. d'alcool à	Dissolvant		
	0° centigrades	16 à 17° cent.	29 à 30° cent.
90 0/0	7,1 parties	13,7 parties	42,5 parties
80 »	6,0 »	12,3 »	38,3 »
70 »	4,4 »	9,1 »	26,0 »
60 »	3,2 »	6,0 »	16,0 »
50 »	1,7 »	3,4 »	8,9 »
40 »	0,7 »	1,5 »	3,9 »
30 »	0,3 »	0,6 »	1,7 »
20 »	0,2 »	0,4 »	0,8 »
10 »	0,15 »	0,25 »	0,5 »
100 p. d'eau dis.	0,12 parties	0,18 »	0,27 »

Pour éviter la cristallisation par abaissement de température, il est prudent de ne préparer les

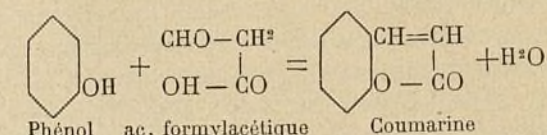
solutions de coumarine qu'avec la quantité correspondant à la saturation à 0°.

Les meilleures sortes de fèves Tonka renfermant 1 1/2 0/0 de coumarine, on peut remplacer les infusions faites avec 200 gr. de fèves et 1 k. d'alcool par une dissolution de 4 gr. de coumarine dans 1 k. d'alcool à 90°.

Mentionnons, pour terminer, une synthèse de la coumarine due à von Pechmann, consistant à faire réagir l'acide sulfurique concentré sur un mélange de phénol et d'acide malique.



L'action de l'acide sulfurique sur l'acide malique fournit de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide formylacétique qui réagit sur le phénol en donnant la coumarine :



Phénol ac. formylacétique Coumarine

(A suivre).

J. DESALME.

UNE NOUVELLE THÉORIE DE LA SICCATIVITÉ

Le Dr Kronstein de Carlsruhe a, dans la dernière séance de l'association des naturalistes et médecins à Hambourg, fait une très importante communication :

Après qu'il eut démontré l'existence de la polymérisation par la découverte d'un produit intermédiaire qui est toujours formé de 12 molécules, il indiqua que la formation de vernis à l'huile (huiles siccatives, huiles épaissies) est due non à une action d'oxydation, mais à une action de polymérisation qui serait aussi la cause de l'action épaississante des huiles siccatives.

Il arrive à la même conclusion en ce qui concerne la linoline qui représenterait le degré supérieur de polymérisation de l'huile de lin évidemment souillée de produits d'oxydation.

Prenant comme point de départ que les produits de la polymérisation s'appliquant à une catégorie absolument déterminée de processus, devaient présenter des propriétés communes, le Dr Kronstein qui s'est pendant de longues années occupé du

problème de la polymérisation, réussit à démontrer que toutes les polymérisations découlent du type polystrol en deux phases : la première phase consiste dans la conversion de 50 0/0 de substance monomoléculaire en un produit consistant en 12 molécules du corps polymérisable ; ce nouveau corps auquel il a donné la dénomination de douzier (v. Zvœlfer) en se réunissant avec les autres 50 0/0 de la substance monomoléculaire, donne lieu à une masse gélatineuse qui chauffée davantage se transforme en la masse vitreuse insoluble connue. Tous les radicaux qui sous la formation d'un « douzier » s'enchaînent, restent inchangeables en ce qui concerne leurs fonctions, avec la seule exception d'une double combinaison de la substance moléculaire qui perd sa propriété d'insaturation.

D'après l'opinion de l'auteur, la disposition symétrique des 24 atomes du simple douzier, des polycythylone, serait à représenter par un polygone de 24 côtés.

En tenant compte des résultats que fournit l'examen des deux phases de polymérisation du polystrol, l'huile siccative doit être considérée comme une dissolution de la partie de l'huile transformée par la polymérisation en « douzier » dans la partie monomoléculaire non polymérisée, en conséquence la qualité et la rapidité de dessiccation d'une huile rendue siccative est en raison directe de la quantité du « douzier » qu'elle renferme comparativement à la partie non polymérisée de l'huile restée monomoléculaire.

Dans la dernière partie de sa conférence le Dr Kronstein traita à fond les résines ; il réussit pour la première fois à faire par la voie synthétique, des résines dont les propriétés tant physiques que chimiques sont identiques avec celles des produits de la nature, ainsi il présenta une résine obtenue par la nouvelle méthode absolument pareille comme dureté et couleur à l'ambre naturel. Sa nouvelle théorie de la formation des résines s'applique tout aussi bien aux résines dures et molles qu'aux baumes qui ne sont plus à considérer comme des produits d'oxydation mais de polymérisation des huiles essentielles ; par quelques exemples et préparations il démontra qu'elles représentent le plus haut degré de polymérisation sous la forme de copal, d'ambre, etc., et dériveraient toutes de l'hydrocarbure C₂₄H₄₈.

Les résines dures se forment par la combinaison de parties égales de substances monomoléculaires polymérisables de résines pures c'est-à-dire des

dérivés de cet hydrocarbure considéré comme partie constituante des résines là où les parties non polymérisables se trouvent en quantités moindres tandis que les résines molles et les baumes se produisent par la transformation complète du « douzier » là où les corps non polymérisables se trouvent en grande quantité.

J. A. BIRR.

INDUSTRIE DES VERNIS

VERNIS MIXTES

Nous appelons vernis mixtes des vernis dans la composition desquels entre à la fois des dissolvants complètement volatils et partiellement volatils. On peut les envisager comme des mélanges de vernis appartenant aux trois classes bien définies que nous avons étudiées.

Voici, par exemple, une formule de vernis pour relieurs donnée par Freundenwoll, qui permet d'obtenir un vernis mixte :

Copal fondu (?) . . .	500 gr.
Essence de térébenthine . . .	300 »
Essence de lavande . . .	60 »
Alcool absolu . . .	60 »

Sans discuter sur les proportions, nous voyons de suite que, par les dissolvants employés, ce vernis appartient à la seconde et à la troisième classe.

Parmi les vernis mixtes, il convient de citer celui dit *verniss blanc conservateur des métaux*, recommandé pour la préservation des métaux, tout en ne changeant pas leurs nuances.

On prépare d'abord un vernis gomme laque con-

Gomme laque blanche . . .	3 kg. 250
Alcool	10 litres

On filtre et l'on ajoute :

Essence de lavande . . .	0 lit. 500
Teinture de mastic . . .	0 » 500

On prépare la teinture de mastic en employant :

Mastic en larmes . . .	1 kg.
Alcool	4 »
Ether	1 »

Le vernis ainsi obtenu est tout à fait blanc.

Pour les capsules de bouteilles, on fait aussi usage d'un vernis mixte, différant peu du précédent :

Gomme-laque	3 kg.
Alcool	8 litres
Essence de lavande . . .	2 »

Vernis plus ou moins coloré selon la nature de la gomme laque employée.

Andès a indiqué un procédé de fabrication d'un vernis mixte en employant :

Copal Siera Léone . . .	2 kg.
Alcool	1 »
Essence de térébenthine .	1 500

Car, dit-il, la partie de Siera Léone insoluble dans l'alcool est soluble dans l'essence de térébenthine.

Pour certains copals d'Afrique, on a recommandé le mélange suivant :

Alcool	60 parties
Ether sulfurique . . .	10 »
Essence de térébenthine .	40 »

Nous n'insisterons pas davantage sur les combinaisons possibles pour la fabrication de ces vernis mixtes. Signalons seulement, pour terminer, un autre mélange de dissolvants qui permettra d'obtenir un vernis mixte :

Alcool méthylique . . .	1 partie
Acétate d'amyle . . .	1 »
Essence de térébenthine .	1 »

Enfin, quand on a composé un vernis appartenant à la fois à la seconde et à la troisième classe des vernis, on y ajoute parfois, pour lui donner de la souplesse, une petite quantité d'huile de lin ou d'huile de ricin ; c'est alors un type complet de vernis mixte.

Vernis pour luthiers. — Les vernis employés par les luthiers constituent, *en fabrication*, des vernis mixtes ; mais, au moment de l'emploi, ce sont des vernis gras pour lesquels on recommande de n'employer que de l'huile de lin non cuite.

Cette dernière recommandation n'est généralement pas observée ; on peut parfaitement employer une huile de lin cuite, à condition que la cuisson ait été bien soignée, de façon à laisser à l'huile toutes ses qualités de souplesse.

M. Mailand (1), qui a publié une brochure sur ce genre de vernis, a fait ressortir l'importance du vernis dans les instruments à cordes ; nous avons signalé cette importance au commencement de ce volume. La remarque de M. Mailand sur la nécessité de faire disparaître l'alcool qui sert de véhicule aux matières colorantes a conservé toute son importance. Aujourd'hui encore, beaucoup de luthiers préparent eux mêmes leurs vernis et chassent l'alcool par distillation une fois le vernis terminé. C'est pourquoi le

(1) Découverte des anciens vernis employés pour les instruments à cordes et à archets, 1859.

vernir devient un vernis gras, mais un vernis gras particulier, car il contient des résines que n'emploie généralement pas le fabricant de vernis gras. Ce sont ces particularités qui nous ont conduit à placer ici les vernis pour luthiers.

Chaque luthier a sa recette, mais tous prennent comme bases les formules fournies par Mailand :

Mastic de choix. . . .	9.09 à 15.15
Dammar	4.54 à 7.60
Huile de lin crue. . .	4.54 à 9.10
Essence grasse	81.83 à 68.15

En pratique, on emploie seulement une partie d'essence grasse et on complète avec de l'essence de térébenthine ordinaire.

Les luthiers font usage de 2 vernis, un destiné à la mise en couleur des instruments : C'est un vernis contenant le plus d'huile possible de façon à l'avoir bien souple ; il importe peu qu'il ne soit pas siccatif. Comme nous l'avons dit plus haut, mixte pendant la fabrication, il devient un simple vernis gras quand il est terminé, du moins dans le plus grand nombre des cas. En effet, il est coloré au moyen de dissolutions alcooliques des matières colorantes dont nous avons parlé, mais on chasse l'alcool par distillation.

Le vernis final, uniquement employé pour donner le brillant, doit être moins chargé en huile pour permettre à la surface de durcir plus à fond.

Néanmoins, il faut toujours chercher à obtenir le maximum de souplesse.

Les luthiers qui fabriquent eux-mêmes leurs vernis emploient le mastic, la sandaraque et le dammar, en raison de la facilité avec laquelle on les fait entrer en solution. Nous sommes persuadé que certains copals demi-durs permettraient d'obtenir des résultats bien supérieurs.

VERNIS AU CAOUTCHOUC

La dissolution du caoutchouc ou de la gutta-percha permet également d'obtenir des vernis spéciaux. On a préconisé une quantité de dissolvants qui tous donnent des dissolutions épaisses, bien que peu chargées en gomme. Généralement, les vernis au caoutchouc sont ajoutés à d'autres vernis pour les rendre très flexibles.

Bolley a prétendu que le meilleur dissolvant du caoutchouc est la benzine ; nous préférons le toluène et M. Naudin recommande l'emploi de l'essence de térébenthine en autoclave à 150°. Voici les proportions qu'il indique :

N° 1. Caoutchouc	33
Essence de térébenthine	67
N° 2. Gutta-percha	9
Sulfure de carbone	91

Pour la gutta-percha M. Livache donne les proportions ci-dessous.

Gutta-percha	10
Benzine	50
Sulfure de carbone	40
Essence d'eucalyptus	20

La dissolution terminée et décantée est très épaisse ; il faut l'étendre de benzine pour l'emploi.

Ces dissolutions ne constituent pas à proprement parler des vernis, elles manquent de brillant et sèchent trop lentement. Mais elles permettent d'obtenir des vernis mixtes très souples. Voici, comme exemple, la formule donnée par Marmin (1) pour un vernis pour cravache.

Pyrocopal	28
Huile de lin cuite	14
Essence de térébenthine	58
	100

A 1 partie de ce vernis on ajoute 3 parties 1/2 d'une dissolution de caoutchouc dans le toluène, par exemple, ou dans un des mélanges indiqués plus haut.

VERNIS A L'EAU

La gomme laque se prête particulièrement à la fabrication de ce genre de vernis. On fait entrer la gomme laque en dissolution dans l'eau à l'aide du borax ou du sel ammoniac. On prépare une solution bouillante de borax et on y ajoute peu à peu la gomme laque :

Borax	1 kg.
Gomme laque	3 »
Eau	20 litres

On filtre à chaud.

On peut encore employer les proportions suivantes :

Borax	1 kg.
Carbonate de soude	0 250
Gomme laque	4 »
Eau	20 litres

Enfin, en faisant usage de sel ammoniac, voici les proportions qu'indique M. Livache :

Sel ammoniac	1 kg.
------------------------	-------

(1) Brevet n° 12393, année 1841

Gomme laque	3 »
Eau	6 à 8 litres

On peut classer dans ce genre de vernis la solution qui a été recommandée pour rendre imperméables les tonneaux à alcool (1) et qui renferme :

Déchets de cuirs	500 gr.
Acide oxalique	30 »
Eau	2 litres 1/2

On fait dissoudre les déchets de cuir dans la moitié de l'eau contenant l'acide oxalique. On opère au bain marie et on n'ajoute l'autre moitié d'eau chaude qu'à la fin de l'opération.

Les fabricants de vernis gras offrent couramment d'ailleurs des vernis destinés à l'intérieur et à l'extérieur des tonneaux à bière et à alcool.

COFFIGNIER.

(1) Bulletin de la Société chimique, 1865, IV, page 74.

L'INDUSTRIE ÉLECTROCHIMIQUE (1)

Par M. André BROCHET, Conférencier et Chef des Travaux pratiques d'Electrochimie, à l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles (suite).

IV

L'électrometallurgie est la partie de applications de l'électricité qui a donné le plus de résultats au point de vue industriel. On procède couramment à l'extraction, au raffinage, au dépôt d'un certain nombre de métaux dont les principaux sont :

Le cuivre, l'or, l'argent, le nickel, le zinc, l'étain, le platine, etc...

De toutes ces industries, la plus importante est sans contredit le *raffinage du cuivre*, qui se fait principalement aux Etats-Unis. Il y a également des usines en Allemagne, en Angleterre, en Russie, voire même au Japon et en Tasmanie. La France en compte cinq.

La première usine a été montée en 1880 par la « Balbach Smelting and Refining Co » de Newark (New-Jersey) qui utilisait deux petites dynamos de nickelage. Cette industrie s'est rapidement développée aux Etats-Unis où l'on compte onze usines et dont la production fut la suivante :

1880	500 Tonnes
1882	3.000 —
1889	20.000 —
1890	30.000 —
1893	37.500 —

1894	67.000	—
1895	87.000	—
1896	125.000	—
1900	270.000	—

Soit environ 550 tonnes par jour. La production totale du cuivre électrolytique n'est pas beaucoup supérieure, elle est de 270.000 tonnes environ. Enfin la production totale du cuivre qui était de 100.000 tonnes en 1889, s'est élevée à près de 500.000 tonnes en 1900.

Ce besoin colossal de cuivre et particulièrement de cuivre électrolytique est dû au progrès de l'électricité qui exige des cuivres absolument purs. En effet, de même que de faibles quantités de carbone modifient au plus haut point les propriétés du fer, donnant, suivant les cas, des fontes ou des aciers, des traces de métaux étrangers et particulièrement de l'arsenic diminuent dans de grandes proportions le pouvoir conducteur de cuivre.

Le cuivre au titre de 95 à 98 0/0 est coulé en plaques que l'on utilise comme anodes dans un bain de sulfate de cuivre acide. Le métal se dissout au pôle positif sous l'influence du courant et se dépose au pôle négatif sur de minces feuilles de cuivre pur qui sont, au bout d'un certain temps, transformées en plaques épaisses.

Il n'y a donc somme toute aucune décomposition chimique, le sulfate de cuivre détruit, d'une part, se trouvant reconstitué de l'autre; et, en conséquence il n'y a théoriquement pas besoin d'énergie électrique. Le métal est simplement transporté de l'anode à la cathode, d'où la faible quantité d'énergie nécessaire pour vaincre la résistance du bain, laquelle elle est proportionnelle. Aussi compte-t-on que pour produire, par vingt-quatre heures, une tonne de cuivre il faut seulement une puissance de vingt kilowatts, tous les services accessoires de l'usine étant compris. La dépense est donc insignifiante.

Les métaux étrangers qui accompagnent le cuivre se dissolvent dans le bain et y restent en solution, ou bien demeurent insolubles à l'état de boues renfermant tout l'or et tout l'argent, lesquels représentent une valeur assez considérable et payent en partie les frais du raffinage.

Ces boues tiennent jusqu'à 50 0/0 d'argent; on en retire aux Etats-Unis 500 tonnes d'argent et 5 tonnes d'or par an.

La principale condition à remplir dans le raffinage du cuivre est d'avoir directement un métal pouvant être travaillé sans fusion préalable. Cette condition n'a pu être obtenue pendant longtemps qu'en opé-

rant très lentement. Il fallait alors beaucoup de temps pour dissoudre l'anode: on comptait trois mois, il y a une dizaine d'années. Or, si l'on considère que certaines usines américaines produisent par jour de 100 à 150 tonnes de cuivre, on voit que ces usines devaient avoir dans leurs cuves un stock colossal de 15.000 tonnes, c'est-à-dire un capital considérable improductif.

Les principaux perfectionnements ont donc consisté à augmenter la rapidité de l'opération, tout en donnant un cuivre de bonne qualité. Actuellement le stock ne représente plus que 20 fois la production journalière environ.

Lorsque le cuivre est déposé trop rapidement, il est cristallin et devient cassant. On remédie à cet inconvénient par le procédé Elmore, qui consiste à déposer le métal rapidement sur un cylindre tournant, tandis que le métal déposé est frotté au moyen de brunissoirs en agate animés d'un mouvement de va-et-vient qui en modifient la texture.

Ce procédé est exploité en France par la Société d'électrometallurgie, dont l'usine est à Dives. La salle d'électrolyse de cette importante usine mesure 100 mètres sur 60.

Ce procédé est également exploité par une société allemande qui utilise une puissance de 200 chevaux.

Vous avez pu voir à l'Exposition dernière les remarquables produits de ces deux Sociétés: des tubes de cuivres de toutes sortes, des rouleaux d'impression, des cylindres de machines à papier dont quelques-uns avaient jusqu'à trois mètres de diamètre.

Ces tubes sont d'un métal excessivement malléable; ils peuvent être cintrés, pliés à froid, et par étirage on peut obtenir des tubes de toute longueur. On peut également les transformer en plaques en les coupant suivant une génératrice du cylindre.

La *galvanoplastie* consiste, comme nous l'avons dit, à reproduire un objet dans un moule. On utilise alors un bain analogue à celui employé dans le raffinage. Autrefois employée pour la reproduction d'objets d'art, elle a pris un grand développement dans la fabrication des clichés typographiques, permettant ainsi de reproduire à un grand nombre d'exemplaires une planche que l'on peut conserver. On fait également la galvanoplastie d'or, d'argent et de nickel, et des clichés de nickel qui présentent l'avantage d'être extrêmement durs et d'éviter l'acierage des galvanos de cuivre, lequel est rapidement mis hors d'usage dans certains cas. D'autre

part le cuivre est attaqué par certaines couleurs qui nécessitent l'emploi de clichés en nickel.

Pour le *cuvrage des métaux*, tels que le zinc et le fer, attaqués en bain acide, on peut les recouvrir d'un vernis protecteur et rendre ensuite la surface conductrice, comme dans le cas de substances non conductrices, tels que le plâtre et le bois. On peut également cuivrer directement dans un bain de cyanure analogue à ceux employés pour la dorure et l'argenture.

Un certain nombre de procédés ont été proposés et même essayés industriellement pour l'*extraction du cuivre* de ses minerais, mais aucun, n'a donné jusqu'à présent, de bons résultats. L'*or*, au contraire, s'extrait facilement. Au Transvaal, le minerai broyé est traité par le mercure, qui dissout la majeure partie des métaux précieux; les résidus sont ensuite lessivés par une solution faible de cyanure de potassium, qui possède également la propriété de dissoudre l'or et l'argent avec le concours de l'oxygène atmosphérique. On électrolyse. L'or se dépose sur des lames de plomb servant de cathodes et, lorsque la couche suffisamment épaisse correspond à un alliage à 10 0/0 environ, on fond et on coupe pour enlever le plomb.

Une vingtaine de Sociétés emploient ce procédé et la puissance utilisée correspond à 500 chevaux environ.

On emploie également l'électrolyse pour le *traitement des lingots* provenant soit de boues d'affinage du cuivre, soit de résidus, soit de tout autre provenance. Suivant le teneur de l'alliage en or et en argent, on utilise un bain de chlorure ou d'azotate, on dépose ainsi celui des métaux que l'on veut avoir pur, l'autre restant à l'état de boues à l'anode.

Ici encore, plus que dans le cas du cuivre, la vitesse de l'opération a son importance et comme ces métaux s'obtiennent toujours purs, quelle que soit la vitesse du dépôt, et que, d'autre part, les frais de fusion sont relativement insignifiants, on active le dépôt dans la limite du possible.

Les métaux obtenus sous forme de poudre sont ensuite fondus, ce qui est sans inconvénient, en raison de leur inoxydabilité.

La *dorure* et l'*argenture* sont des industries excessivement parisiennes; les quartiers du Temple, du Marais, de la Folie-Méricourt renferment un grand nombre de petits industriels s'occupant ainsi d'Electrométallurgie.

On compte à Paris environ 150 doreurs-argen-

teurs, dont 25 font en même temps du nickelage et une quarantaine de nickeleurs à façon. Il faut ajouter à ces chiffres les industriels qui opèrent pour leur propre compte.

On argente, on dore à tout prix; la valeur du travail est d'ailleurs plus ou moins régulière. Elle s'estime à simple vue d'après la grosseur moyenne des objets; on fait de la dorure à 16 francs le kilogramme d'objets. C'est le cas de la petite bijouterie bon marché. On descend jusqu'à 5 francs le kilogramme pour les bronzes d'ameublement. Suivant le prix, on laisse les objets, réunis par un fil de cuivre, plus ou moins longtemps dans le bain, de 10 secondes à 10 minutes. Suivant que les objets sont plus fins, plus fouillés, qu'ils présentent par conséquent une plus grande surface, la quantité d'or prise au bain sera plus considérable, mais le doreur n'a aucun procédé pour se rendre compte; tout est empirique.

L'argenture est faite de la même façon tout au moins pour la bijouterie. Pour les objets de table, l'argenture se facture au poids de métal précieux déposé. Un dispositif spécial permet alors de déposer un poids déterminé.

Un certain nombre de petites installations, dont le nombre diminue de jour en jour utilisent encore la pile Bunsen. Mais la plupart des industriels ont remplacé la pile incommode et insalubre par une petite dynamo et deux ou trois accumulateurs.

Le *nickel* s'affine par voie électrolytique aux Etats-Unis, où se trouvent deux usines. L'opération est beaucoup plus difficile que dans le cas du cuivre. Nous avons vu que l'on peut également utiliser du métal pour les clichés typographiques et la galvanoplastie, mais c'est surtout le *nickelage* qui en a développé l'emploi. Le nickel s'applique surtout sur le fer qu'il préserve de la rouille. Le métal doit être parfaitement poli, puis après le nickelage, poli à nouveau. Dans le cas de petites pièces, clous, écrous, boulons, rayons de bicyclettes, etc., on utilise depuis peu le procédé au tonneau. Ces pièces sont mises dans un baril animé d'un mouvement de rotation et qui est placé entre deux anodes. Dans ces conditions les pièces se trouvent simultanément polies, nickelées et avivées.

Le *zinc* se raffine par électrolyse. On emploie également le *zincage électrolytique* pour recouvrir le dedans et le dehors des tubes de chaudières marines en raison de ce fait que le zinc ne se dépose pas aux endroits où se trouvent des paillettes, des soufflures si dangereuses et que l'on ne peut dans

certains cas reconnaître par les autres procédés d'investigation.

On fait également l'*étamage électrolytique*, mais cela est rare. Par contre le *désétamage électrolytique du fer blanc* est employé principalement en Allemagne, où certaine maison traite par jour jusqu'à 60 tonnes de déchets de fer blanc.

Pour terminer ce chapitre, faisons remarquer que l'électrolyse est très employée dans l'*analyse métallurgique*. On dose par électrolyse la plupart des métaux, nickel, argent, zinc, plomb. Mais, ici encore, le cuivre, de tous les métaux, est celui qui donne les meilleurs résultats; aussi le dosage électrolytique est-il universellement employé aujourd'hui pour l'analyse des cuivres industriels.

Les appareils employés se rapportent à deux types principaux, soit un récipient en platine servant d'électrode, comme dans l'appareil de M. Riche, soit un récipient en verre et deux électrodes, comme dans l'appareil de M. Hollard.

V

Nous nous sommes occupé jusqu'à présent de l'électrolyse des solutions; l'électrolyse par voie de fusion ignée est non moins intéressante. Elle permet actuellement de fabriquer la totalité du sodium, du magnésium et de l'aluminium. Préparés par les procédés chimiques, ces métaux valaient respectivement 25.200 et 80 francs le kilogramme. Etant donné le bon marché des matières premières, il y avait donc une marge considérable pour les essais et l'on n'avait pas à craindre, comme dans ce cas des produits chimiques, la résistance de ceux qui occupaient alors le marché en produisant à un prix déjà très bas par des procédés perfectionnés.

Le prix de ces métaux est actuellement de 3,45 et 3 francs.

Le *magnésium* est obtenu dans une seule usine aux environs de Brême; son minerai est le carnallite, chlorure doublé de magnésium et de potassium.

Le *sodium* est extrait par électrolyse de la soude fondue, ce qui permet l'usage de récipient en métal. Le procédé Castner est employé par un certain nombre d'usines anglaises et allemandes. Les méthodes basées sur l'emploi du chlorure ont été successivement abandonnées, en raison des inconvénients du chlore, de la difficulté d'avoir des appareils étanches à haute température et principalement en raison de réactions secondaires entravant l'opération. Cependant le procédé Hulin permet

d'éviter ces réactions et donne un alliage plomb-sodium très riche en métal alcalin, que l'on pourra facilement extraire ou mieux transformer en soude de très haute concentration, en oxyde ou bioxyde, en même temps que l'on aura comme, produits accessoires, du plomb spongieux et du bioxyde de plomb, servant à fabriquer des accumulateurs.

Passons enfin au principal de ces métaux, à l'*aluminium*. Pour l'obtenir, on électrolyse le fluorure double d'aluminium et de sodium que l'on rencontre dans la nature sous le nom de cryolithe. Il possède la propriété, lorsqu'il est fondu, de dissoudre l'alumine, laquelle constitue la véritable matière première donnant l'aluminium, et dont l'oxygène brûle le charbon de l'anode.

L'alumine peut s'extraire de la bauxite ou même de l'argile.

Le procédé Héroult n'a guère subi que des modifications de détails. Il est employé partout. La production du métal est 5.000 à 6.000 tonnes par an pour sept usines disposant de 50.000 chevaux.

L'aluminium est précieux en raison de sa légèreté; malheureusement, il est attaqué par les solutions présentant une légère réaction acide ou alcaline, ce qui limite beaucoup son emploi. Par contre la métallurgie en fait une consommation de plus en plus importante.

On l'additionne généralement de 3 à 6 p. cent de cuivre.

De nombreux inventeurs et industriels ont pendant longtemps cherché le procédé pour souder l'aluminium. La quantité de brevets pris sur ce sujet est considérable et on compliquait à plaisir ce qui était bien simple. L'aluminium se soude en effet à lui-même à chaud et se forge comme le fer et le platine. Le tout est de saisir exactement la bonne température serrée dans des limites très étroites. Au-dessous de cette température, le métal ne se soude pas; au-dessus, il devient cassant et peut être broyé.

L'aluminium a une grande affinité pour l'oxygène et est de ce fait un réducteur énergique vis-à-vis des oxydes des autres métaux. On use de cette puissance réductrice en mélangeant l'aluminium en grain avec un oxyde de fer, de chrome, de manganèse, etc. dans les proportions moléculaires. Le mélange est placé dans un creuset. A la partie supérieure, on place une certaine quantité d'un mélange de bioxyde de baryum et d'aluminium que l'on allume au moyen d'un tison, de façon à porter un point à l'incandescence. Une réaction se produit

aussitôt et se propage dans toute la masse. Elle est tellement énergique que non seulement les métaux les plus réfractaires, tel que le chrome, se trouvent fondus et coulent au fond du creuset, mais que l'alumine elle-même entre en fusion ; après l'opération, elle forme une croûte au-dessus du métal libéré. C'est un des modes de production du corindon artificiel. Dans le cas du chrome, ce corindon est coloré en rose par un peu d'oxyde. On a alors du véritable rubis, en trop petits cristaux il est vrai, pour être employés dans la bijouterie, mais qui, grâce à sa dureté, peut être employé concurremment à l'émeri. L'opération revient donc à faire passer l'oxygène de l'oxyde métallique sur l'aluminium ; comme il n'y a aucun dégagement gazeux la réaction est excessivement calme ; il n'y a aucune projection. C'est ce que l'on pourrait appeler la métallurgie des salons.

En raison de la chaleur dégagée par cette réaction, on l'emploie pour souder des pièces de toutes sortes et notamment des rails. A cet effet, les parties à souder sont mises en contact au moyen d'un cadre placé à l'endroit de la soudure. Dans ce cadre, dont la double paroi renferme du sable, on coule le mélange préalablement fondu. Lorsque, sous l'influence de la température, les deux pièces de fer sont ramollies, on les serre fortement l'une contre l'autre au moyen d'un dispositif spécial ; elles se trouvent ainsi soudées. On emploie pour cela un mélange d'oxyde de fer et d'aluminium qui porte le nom de Thermité.

Les appareils employés dans l'électrolyse par fusion ignée peuvent porter le nom de fours électrolytiques par opposition aux fours électrothermiques dont nous allons nous occuper.

VI.

Lorsqu'un courant électrique passe dans un conducteur homogène cuivre, fer, charbon, ce conducteur s'échauffe en raison de la résistance qu'il offre au passage du courant.

Plus la quantité d'électricité passant par unité de section sera considérable, plus la chute de tension sera rapide, c'est-à-dire plus le corps sera résistant, plus la température sera élevée. La limite de cette température sera obtenue lorsque la résistance interposée entre les deux électrodes sera l'air lui-même. Dans ce cas, un arc jaillira entre les deux électrodes. Pour avoir une température élevée, il faudra naturellement éviter toute déperdition de chaleur.

C'est le principe du four électrique.

Remarquons dès maintenant qu'il n'y a aucune action électrolytique et que l'on utilise seulement l'action thermique du courant.

En raison de cela, on pourra tout aussi bien utiliser le courant alternatif que le courant continu, alors que dans l'électrolyse le courant continu seul peut être utilisé.

Le type du four électrique est celui de M. Moissan qui, dans une chambre de quelques dixièmes de décimètre cube taillée dans un bloc de chaux, permet d'absorber une puissance de plusieurs centaines de chevaux, transforme l'énergie électrique en énergie calorifique et concentre cette dernière au point que l'on peut maintenir la main sur le couvercle du four épais seulement de cinq centimètres. En quelques secondes, quelques minutes au plus, les matières introduites dans la chambre de chauffe sont portées à la température de l'arc, c'est-à-dire à 3 500°.

Dans l'industrie, cette température élevée n'est pas toujours nécessaire. Ce que l'on cherche principalement c'est un appareil pratique et continu. Aussi emploie-t-on les fours à cuve formés d'une caisse en tôle dans laquelle est tassé du charbon formant au centre un grand creuset, dans laquelle plonge une électrode mobile soutenue par un procédé quelconque. Un trou de coulée permet de temps en temps de recueillir le produit obtenu. Si on ne veut pas couler le produit, le four est monté sur un chariot et lorsque l'opération est finie et que le four est plein on le retire et on le remplace par un autre.

Dans le cas de produits infusibles, *carborundum graphite*, on emploie un four à âme constitué par un cylindre de coke (ou par les pièces elles-mêmes dans le cas du graphite) : autour de cette âme on place les matières à chauffer formées d'un mélange de coke, de sable et d'un peu de sel marin et de sciure de bois pour donner de la porosité à la masse. Les extrémités de l'âme correspondent avec les électrodes mises en communication avec une machine de 1000 chevaux ; l'opération est terminée en 36 heures et la machine est mise en communication avec le four suivant. On obtient ainsi du carborundum, nom impropre dû à ce que Acheson qui fit, le premier, ce produit, employait non pas de la silice, mais de l'argile comme matière première et, croyant que ce produit était un composé renfermant de l'aluminium, il lui donna, en

raison de sa dureté, ce nom dérivant de carbone et corindon.

Le siliciure de carbone fut reproduit peu après par mon regretté maître Schützenberger, puis par M. Moissan, au four électrique, et finalement identifié avec le carborundum d'Acheson.

Ce produit dont la dureté est supérieure à celle de l'émeri lui a été proposé comme succédané. On en fabrique, paraît-il, actuellement de 1.500 à 2.000 tonnes dans les usines de Niagara et La Bathie en France, mais ce chiffre est certainement exagéré. La consommation n'y répond pas certainement. On en fabrique des pierres, des meules, des limes, à monture céramique. Il possède l'inconvénient de se cliver et ses arêtes étant très tranchantes, il ne peut être monté pour cette raison sur toile et sur papier. Il n'a d'ailleurs pas tardé à avoir d'autres concurrents sérieux. Nous avons dit un mot du *corubis*. Il y a également le *corindon Werlein*, du nom de son inventeur, qui monta le premier la fabrication industrielle de l'alumine fondue, soit au moyen de la bauxite, soit au moyen d'argiles ferrugineuses riches en alumine dont le silicium s'unit au fer pour donner du *ferrosilicium*. Le tout est coulé dans une lingotière en fonte brasquée, l'alliage se dépose au fond et le corindon reste à la partie supérieure; une fois le tout solidifié, on peut facilement séparer les deux produits.

Le corindon artificiel est peut-être un peu plus dur que l'émeri et fournit un meilleur travail; en effet, le produit naturel ne renferme que 50 p. 100 d'alumine, tandis que le produit artificiel titre 95 p. 100. Ce dernier ne possède pas l'inconvénient de se cliver et peut donc être employé à la confection des toiles et papier.

Le four électrique permet également de fabriquer un grand nombre d'alliages et de métaux réfractaires *chrome, molybdène, tungstène, titane, uranium, manganèse*, etc., qui présentent sur les métaux préparés par l'aluminothermie, l'inconvénient de contenir toujours du carbone.

La volatilisation facile des métaux rend de grand services. M. Bary est arrivé par ce procédé à produire des poudres impalpables: étain, plomb, or, etc., employées dans l'industrie des papiers métallisés, des accumulateurs et de la dorure.

On fabrique enfin par le four électrique une certaine quantité de *phosphore*, du *silicium*, du *graphite*. A côté des électrodes en charbon électrographitique, on prépare des pièces de toutes sortes: balais pour machines dynamos, poudre pour mi-

crophones, etc. On fait enfin des composés binaires: borures, siliciures et carbures.

Le *carbure de calcium* s'obtient aisément en chauffant au four à cuve un mélange de chaux et de charbon granulés. Le carbure fondu se réunit et est coulé de temps en temps, il faut prendre des matières premières relativement pures ne donnant surtout pas naissance à des produits se décomposant comme le carbure, de calcium, au contact de l'eau en dégageant des gaz. Un kilogramme de carbure de calcium doit donner au contact de l'eau, 348 litres de gaz acétylène, ramené à 0° et 750 mm. Le titre industriel est de 300 litres.

L'époque de l'apparition de l'acétylène fut l'âge d'or des inventeurs; la simplicité de sa fabrication donna naissance à quantité de brevets pour des appareils dont bien peu devaient subsister.

Parmi les causes de l'arrêt dans le développement de cette industrie, il faut signaler quelques accidents dus à des imprudences.

La plus remarquable application de l'acétylène fut sans contredit celle de l'*acétylène dissous*. MM. Claude et Hess, étudiant les propriétés de l'acétylène, remarquèrent que ce gaz, soluble dans un grand nombre de solvants organiques, l'était particulièrement dans l'acétone, qui, à la température ordinaire, dissout, par atmosphère, trente fois son volume d'acétylène. C'est-à-dire qu'un litre d'acétone dissout, sous la pression de cinq atmosphères, 480 litres d'acétylène dont 150 sont utilisables.

Cet acétylène dissous se place en bouteilles d'acier comme les gaz liquéfiés et ne présente aucun danger. Il est même assez curieux de constater qu'alors que l'acétylène liquide est à la température ordinaire un explosif assez violent, l'acétylène dissous ne présente aucun danger et ne détone pas au contact d'un fil rougi par le courant. Cependant, pour plus de sûreté, les bouteilles sont remplies de briques excessivement poreuses.

En tenant compte du volume des briques, du vide nécessaire au-dessus du liquide, de l'augmentation de volume de l'acétone, on estime qu'un récipient donne dix fois son volume par atmosphère. C'est-à-dire qu'un récipient de dix litres à la pression de dix atmosphères pourra fournir un mètre cube de gaz acétylène dont le pouvoir éclairant correspond à 15 mètres cubes de gaz d'éclairage.

On peut également supprimer les dangers de l'acétylène comprimé en remplissant les bonbon-

nes d'une sorte de béton à base de charbon de bois. Ce qui permet dans les wagons de chemins de fer d'utiliser les anciens récipients à gaz comprimé.

Nous avons dit tout à l'heure qu'un grand nombre de fabriques de carbures étaient obligées de fermer; il ne faut pas pour cela crier à la faillite de l'acétylène: on tomberait dans la même erreur que ceux qui croyaient que l'acétylène devait tout remplacer.

L'acétylène, soit comprimé à faible pression, soit dissous peut être précieux dans un grand nombre de cas, voitures, chemins de fer, éclairage de plein air, campagnes, châteaux, hôtels, usines, etc. On peut l'utiliser pour l'éclairage soit directement, soit avec des manchons à incandescence, pour le chauffage, par le chalumeau; il permet alors de faire la soudure autogène du fer, opération intéressante dans le cas d'objets à émailler ne pouvant être ni brasés, ni rivés.

La consommation du carbure est de 10 à 15 mille tonnes par années, ce qui est déjà considérable. La France, à elle seule, est installée à l'heure actuelle pour en fabriquer 50.000 et, en 1900, on a produit trois fois la consommation. Naturellement il faut écouler ce stock.

Comme nous l'avons dit, l'arrêt momentané, non pas de l'industrie de l'acétylène, mais de la fabrication du carbure, ne tient pas aux défauts des produits incriminés, mais bien plus à la légèreté et à l'emballement de ceux qui ont oublié que les révolutions industrielles ne se font pas en un jour ni même en un an.

ANDRÉ BROCHET.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Industries chimiques des produits minéraux et organiques

Purification de l'acétylène. — (*Journal de l'électrolyse*, 1^{er} février 1902).

M. Grua fait une revue des principales méthodes brevetées ayant pour objet la purification de l'acétylène commercial, lequel est souillé par l'eau, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, l'acide sulfhydrique, l'azote, etc., malgré l'emploi de la chaux pure pour la fabrication du carbure de calcium.

En ce qui concerne l'eau, il est facile de l'éliminer, en

faisant passer le gaz sur du carbure frais. Pour les autres corps, différentes méthodes ont été proposées. M. Pictet ait barbotter le gaz dans une solution d'acide sulfurique à 40 0/0 d'acide chlorhydrique, refroidie à -10° . M. Frank pour enlever l'odeur désagréable de l'acétylène le fait passer dans une solution acide d'un sel métallique comme le chlorure de cuivre, par exemple. A cette dissolution Gottig ajoute un chlorure alcalin, ce qui purifie davantage. Il remarque de plus que ce lavage enlève au gaz son pouvoir explosif.

Le chlorure de chaux fut proposé ensuite pour enlever l'hydrogène phosphoré, mais dans ce cas, l'acétylène se charge de chlore et brûle en donnant de l'acide chlorhydrique, pour y remédier, un brevet indique de faire passer le gaz ainsi chargé de chlore soit dans du vinaigre, de l'alcool ou de la benzine. Le dépurateur connu sous le nom de puratylène consiste en un mélange de chlorure de chaux et de chlorure de calcium cristallisé, on fait une pâte avec l'eau, et on chauffe pour enlever une partie de cette dernière, on obtient un corps poreux. Une variante de ce composé, consiste dans le remplacement de ces deux corps par un hypochlorite alcalin et du carbonate de chaux.

Si l'on emploie le premier brevet, il est nécessaire d'ajouter un peu de chromate de potasse afin d'empêcher l'acétylène d'être absorbé en même temps que le chlore et de donner ainsi un mélange explosif.

Un autre produit, l'hératol, est constitué par un mélange d'acides chromique et sulfurique, et de pierre ponce ou de sable. On peut produire de l'acétylène pur, directement en attaquant le carbure de calcium par un oxydant, comme le permanganate de potasse.

L.

Travail des puits à pétrole. — (*Old, paint and drugg reporter*, 27 janvier 1902).

L'auteur de cet article continuant ses études sur le forage des puits de pétrole fait un aperçu des principaux motifs de non réussite des sondages, ce qui provient surtout de la connaissance imparfaite du terrain auquel on a affaire, et des difficultés géologiques et mécaniques que les ingénieurs ne savent pas toujours vaincre.

L.

Etude des différents systèmes de sondage. — (*Journal du pétrole*, 15 février 1902).

Continuant cette étude, M. Neuburger examine dans ce numéro, le système de sondage canadien caractérisé par la légèreté de toutes les pièces qui le composent et par la rapidité de sa perforation.

L.

Acide picrique et ses usages. — (*The oil and colourman's journal*, février 1902).

Un autre article a trait à l'acide picrique, à sa préparation, ses modes de formation, ainsi qu'à son emploi dans la teinture et la fabrication des explosifs.

L.

Sur un composé volatil de l'essence de térébenthine. — (*The oil and colourman's journal*).

Quand on fait passer de l'oxygène dans de l'essence de

terébinthine exposée à la lumière solaire, il se forme un composé cristallisé qui se précipite et qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et évaporation de ce dernier. Bouilli avec l'eau aiguisée par SO^+H^2 ce corps donne un produit volatil d'odeur camphrée, ce qui le distingue de l'hydrate de terpène de Wiggers qui donne une odeur de hyacinthe. Ce corps a pour formule: $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ et sa composition est la suivante :

Carbone..... 70,53=20

Hydrogène 10,58=18

Oxygène 18,84= 4

L.

Indigo. — (*The oil and colourman's journal*, février 1902).

Pour finir cette étude l'auteur expose le procédé Heumann, employé à la « badische anilin und soda fabrik » et qui repose sur la préparation du glycolle, acide ortho-carboxylique en partant de la naphthaline, produit que l'industrie du gaz fournit à très bon compte. L.

Nouvelles couleurs. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} janvier 1901). Carte d'échantillons, n° 1.

Bleu pur immédiat, deux échantillons (Casella et Manufacture Lyonnaise). Résulte de l'action du soufre sur la p-diméthylamine-p-diphénylamine, jaune lumière solide G et 3G (Bayer); bleu mélanogène et noirs mélanogène T et G (Meister Lucius et Bruning). Produits sulfurés caractérisés parce qu'ils n'exigent pas de sulfure de sodium pour se dissoudre; jaune pour papier CP et ARR (Casella et Manufacture Lyonnaise); noirs kriogène BN, BNA, GN, BNC (Badische Anilin-und Soda-Fabrik). A. B.

Nouvelles couleurs. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} février 1902). Carte d'échantillons, n° 2.

Indanthrène sur fil et tissu de coton (Badische Anilin-und Soda-Fabrik); lanafuchsine CB (Casella et Manufacture Lyonnaise); jaune solide diamine FF (Casella et Manufacture Lyonnaise); Noir autogène et gris autogène (Saint-Denis); bleu chlorazol GH (Holliday). A. B.

Etude sur l'Indanthrène. — E. BLONDEL. — *Revue Générale des matières colorantes*, t. VI, p. 38-40.

Nouvelle matière colorante que ses qualités rapprochent du bleu d'anthracène et de l'indigo, elle est soluble dans les alcalis en présence d'un réducteur, mais sans que la teinte soit changée, elle se précipite ensuite à l'état solide sous l'action de l'air. Son affinité pour le cellulose est très grande. A. B.

Préparation de fer pur. — E. MERCK. — Brevet allemand n° 126.839.

Ce procédé est caractérisé par les trois points suivants : emploi du chlorure de fer seul comme électrolyte à raison de 100 kgs pour 100 kgs d'eau, agitation vive du bain ou de la cathode, chauffage du bain dans les environs de 70°. La densité du courant catodique sera de 3 à 4 amp. — dm^2 , aussitôt que le dépôt a l'épaisseur nécessaire, on retire la cathode du bain, on lave et sèche. A. B.

Préparation d'étain pur au moyen de résidus d'étain, de déchets de fer blanc et d'étain brut.

— P. BERGSOE. — Brevet allemand, 126.949.

Les produits sont traités par le chlorure stannique ou un autre composé analogue qui est transformé en sel stanneux, celui-ci est soumis à l'électrolyse, il se transforme à nouveau en sel stannique qui est utilisé comme précédemment. A. B.

Préparation de l'étain à l'état de boue ou de cristaux pendant l'électrolyse. — W. PFANHAUSER. — *Zeitschrift für Elektrochemie* (16 janvier 1902).

L'étain se dépose à l'état de boue ou d'éponge, lorsque la solution du sel d'étain renferme une forte quantité d'un sel facilement dissociable.

Le dépôt sous forme de boue est entraîné par l'agitation du bain ou de la cathode.

Il se dépose à l'état de cristaux, lorsqu'il ne renferme pas de sel dissociable et les cristaux se forment d'autant mieux que le potentiel catodique est plus faible.

Enfin l'étain se dépose en couche épaisse seulement lorsque l'on emploie des solutions concentrées d'un sel d'étain, le dépôt sera d'autant meilleur que la densité de courant sera plus faible et que le bain sera mieux agité. A. B.

Note sur le traitement de l'alunite, par KOPP. — *Bulletin technologique A et M* (février 1902).

La principale source d'alun est l'alunite que l'on trouve en grande abondance à la Tolfa près de Civita Vecchia. L'alunite arrive brute en France. Elle est broyée à l'aide d'un broyeur Car et passée au tamis 50 les refus retournant au broyeur. Cette poudre est ensuite calcinée, en flamme oxydante pour éviter la réduction des sulfates dans des fours et réverbères à deux soles dont la température dépasse 1000°. L'eau de combinaison de l'alunite est éliminée et il reste un mélange d'alun calciné et d'alumine. Il s'agit maintenant de séparer le fer. M. Raynaud a montré que si dans une solution de sulfate neutre d'alumine il se trouve une quantité suffisante d'alunite calcinée, on obtient une précipitation presque complète du fer, si la température ne dépasse pas 80° C. Suit la description des appareils employés et le mode opératoire. R. M.

Mines and minerals. — *London Engineering* (février 1902).

Le procédé de séparation de l'oxygène par M. Pictet, au moyen de la distillation fractionnée de l'air liquide. L. F.

Industries des produits végétaux

Contribution à l'étude de la Ximénia americana. (Thèse présentée à l'Université de Buenos-Aires).

Dans une thèse de doctorat, M. Ducloux étudie la composition et les propriétés de l'écorce d'une variété de ximénia qui croît dans les provinces du centre de la République Argentine et qui est appelée vulgairement « la patte de la

montagne ». C'est un arbre, d'environ 5 mètres de haut, dont on utilise les différentes parties et, en particulier, l'écorce comme matière tannante. Réalisant l'analyse de cette écorce, l'auteur a trouvé les résultats suivants, consignés dans ces tableaux :

Essais de solubilité

100 parties matière sèche :		
Principes solubles dans :	sulfure de carbone.	0,430
—	: éther	1,896
—	: alcool	18,322
—	: l'eau	26,520
—	: eau acidulée (HCl)	17,100
Principes non solubles		35,732
		100,000

Composition chimique

	Ecorce non séchée	Ecorce séchée entre 100° et 105°
Eau entre 60 et 65° C.	38,129	—
— 100 et 105°	0,854	—
— 110 et 115°	0,075	0,122
Matières pectiques :		
Acide pectique	0,813	1,332
Pectine	non dosable	
Pectose	0,645	1,058
Graisse et cire	0,262	0,430
Amidon	11,805	19,352
Cellulose brute	7,417	12,160
Cellulose pure	6,707	10,996
Tannin extrait par l'alcool	3,323	5,447
— l'eau	4,423	7,251
Acide gallique	0,516	0,846
Azote total	1,374	2,253
Matières protéiques	8,520	13,968
Dextrine	0,902	1,479
Sucre réducteur	1,372	2,250
Résines	17,847	29,257
Cendres	2,890	4,737

M. Ducloux indique aussi les procédés de dosage et de purification du tannin, qu'il a employés, ainsi que la composition du corps, qu'il a obtenu, et auquel il assigne comme formule brute $C^{14}H^{26}O^{10}$, tandis que la résine qui l'accompagne a $C^{24}H^{46}O^{13}$.

L.

Composition, propriétés et applications des cires.

(The oil colourman's journal, février 1902).

Une importante étude comporte les différentes cires exotiques. La cire du palmier se trouve dans les feuilles de la céroxylipandicola, qui croît dans les régions tropicales d'Amérique. Cette cire fond à 72° C., elle est soluble dans l'éther, l'alcool chaud, dont elle reprécipite par le refroidissement, il reste dans la solution une résine, la céroxylin, dont la composition est la suivante :

Carbone . . .	83,4
Hydrogène . .	11,5
Oxygène . . .	5,1

La cire pisang se trouve sur les feuilles d'un palmier indigène qu'on rencontre dans les Indes hollandaises, elle fond de 79° à 81°, soluble dans l'alcool chaud, une partie se précipite par le refroidissement et fond à 78°, la partie restée dans la solution a son point de fusion à 68°. Cette cire est soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool amylique, l'essence de térébenthine. La cire des Andaquies, cire d'abeilles habitant les rives de l'Amazone, fond de 72° à 77°. 50 pour cent se dissolvent dans l'alcool bouillant, dont 45 se reprécipitent en refroidissant, en fondant à 80°, la partie restée en solution constitue un produit huileux, les 50 pour cent non dissous sont fusibles à 72°. La cire Schellac provient de l'arbre du même nom, d'où on l'extrait par traitement au carbonate de soude à chaud, il reste la cire et les impuretés, on enlève la première par fusion, elle est soluble dans l'alcool chaud et se reprécipite sous forme de gelée. La cérosine s'obtient en râpant l'écorce de canne à sucre et traitant la masse par l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en refroidissant : la variété violette en fournit le plus, point de fusion : 82°. On extrait du liège, par l'alcool ou l'éther, une cire, la cérine ; la production varie de 1,8 à 2,5 pour cent. La cire du Japon n'est cependant pas, à proprement parler, une cire, c'est une glycérine, préparée au Japon et en Chine, du sumac, principalement de l'espèce Rhus, qui en fournit 22 pour cent ; elle diffère de la cire blanche en ce qu'elle est pétrissable entre les doigts, elle fond de 52 à 53°, soluble dans l'alcool chaud, d'où elle se précipite à froid, dans la benzine et l'éther de pétrole.

L.

La science du savonnier. — (The oil and colourman's journal, février 1902).

L'auteur étudie dans cet article la solubilité des savons dans l'eau et les solutions salines. Généralement, la solubilité dans l'eau est supérieure pour les savons à acides gras simples comme l'acide butyrique, caproïque, que pour ceux à acides complexes comme l'acide stéarique. L'alcali employé a aussi son importance, les savons à base de potasse sont plus solubles et absorbent plus l'humidité que les savons sodiques ; c'est là une des raisons pour lesquelles les premiers constituent les savons mous et les seconds les savons durs. Ainsi 100 parties d'oléate de potasse absorbent à l'air 162 parties d'eau, tandis que le stéarate de soude n'en prend que 7 parties 1/2. Chevreul a constaté que la dissolution aqueuse des savons, étant accompagnée d'une saponification, de l'alcali est mise en liberté. D'après Wright et Thompson, cette décomposition est d'autant plus active qu'il y a plus d'eau. Les acides gras sont aussi un facteur important. Les savons sont moins solubles dans les solutions salines et, comme précédemment, les savons à acides gras simples sont plus solubles. Du fait de cette moindre solubilité, il résulte que pour le lessivage à l'eau de mer il faut employer les savons à l'huile de coco ou à la noix de palme. C'est de ce fait, de même, que l'on précipite dans leur fabrication les savons des solutions alcalines. Cependant, pour les savons à base

de potasse, il faut employer KCl au lieu de NaCl, autrement on produirait une décomposition et on formerait un savon double de potasse et de soude. Il arrive parfois que le savonnier précipite les premières portions du savon au moment de sa fabrication et empêche l'action complète de se faire par des solutions alcalines trop fortes, il devra donc y prendre garde. L.

Conservation de l'huile d'olive. — (*Les corps gras industriels*, 15 février 1902).

Pour enlever la rancidité à l'huile d'olive, M. Fabre indique plusieurs procédés :

1° On mélange 25 parties d'huile rance avec 40 parties d'eau à 30°, on agite. On répète ce lavage 6 fois. Il est bon de dissoudre 12 à 13 pour cent de sel marin dans l'eau ;

2° On peut remplacer cette dernière par 20 pour cent de vinaigre, on répète alors 3 à 4 fois, procédé moins recommandable que le précédent ;

3° On peut aussi ajouter, à 90 parties d'huile, 10 parties d'alcool, et agiter de temps en temps, pendant quelques heures, réussit bien ;

4° Un autre traitement consiste à prendre 5 parties de magnésie calcinée et 80 parties d'huile et d'agiter à différentes reprises durant 5 à 6 jours.

Quant au moyen d'éviter la rancidité de l'huile d'olive, il suffit, d'après M. Fabre, d'ajouter un peu d'alcool, de façon à ce que le liquide surnage l'huile de 5 centimètres environ. L.

L'extraction des matières grasses par diffusion. — (*Les corps gras industriels*, 1^{er} février).

Introduire pour l'extraction de l'huile des graines les procédés chimiques, n'avait pas été résolu jusqu'ici au point de vue industriel. Des essais ont été entrepris pour épuiser ces graines par les dissolvants chimiques, comme le sulfure de carbone, la benzine ; le premier est ordinairement le plus employé. A Sousse, en Tunisie, 100.000 kg. de grignons d'olives contenant 10 à 12 pour cent d'huile sont traités journellement dans des cylindres extracteurs. Le sulfure de carbone est introduit par le bas, et ressort par le haut, d'où il se rend dans un distillateur où il abandonne la matière grasse et va se condenser plus loin dans un réfrigérant. L.

L'extraction des matières grasses par diffusion. — (*Les corps gras industriels*, 15 février 1902).

Après avoir montré, dans le numéro précédent, l'emploi de la méthode d'extraction par les dissolvants chimiques, M. Breuillard décrit les principaux cylindres extracteurs employés à cet usage et qui nécessitent malheureusement un grand outillage. Or, cette difficulté semble avoir été vaincue avec le diffuseur Bataille, dans lequel le chargement et le déchargement sont rapides et simples ; l'épuisement se fait méthodiquement comme pour le sucre dans la betterave. Un autre procédé, qui donne d'assez bons résultats,

consiste à faire arriver la matière dans une vis sans fin, tandis que le dissolvant se dirige en sens inverse, l'épuisement se fait ainsi parfaitement. L.

Etude chimique de la constitution des savons. — (*Les corps gras industriels*, 15 février 1902).

M. Breuillard, dans son étude sur les savons, s'occupe, dans ce numéro, de la détermination de l'indice de saponification et de l'indice d'iode. L.

Usages industriels de l'alcool. — (*Revue scientifique*, 15 février 1902).

M. Bellet examine la situation de l'alcool au point de vue de ses applications au chauffage, à l'éclairage et à la force motrice, questions qui sont aujourd'hui à l'ordre du jour. L'auteur fait ressortir la place prépondérante que l'alcool occupe actuellement en Allemagne et déclare que, pour qu'il en soit ainsi chez nous, il est nécessaire de trouver un nouveau dénaturant moins coûteux que celui qui est employé jusqu'ici. L.

Résine de Bourgogne. — (*The oil and colourman's journal*, février 1902).

Cette résine est extraite du sapin, dans lequel on pratique une incision profonde ; au printemps, il exude une résine qui remplit la cavité et qui durcit. Après plusieurs mois, on enlève la matière sèche qu'on purifie par fusion dans l'eau. L.

La réfrigération est-elle nécessaire dans le mercerisage du coton. — C. KURZ. — *Revue générale des matières colorantes*, t. VI, p. 1-2.

Lorsque l'on mercerise du coton blanc, il n'y a qu'un échauffement insignifiant et il n'est pas nécessaire de refroidir. Si, au contraire, on mercerise un coton écri, la température s'élève rapidement en raison de l'action de la soude caustique sur les parements et encollages généralement composés de fécules, amidons, corps gras, sels minéraux, etc... Ce qu'il faut, c'est non pas un appareil de réfrigération destiné à baisser la température du bain, mais simplement un appareil destiné à empêcher l'échauffement du bain. Un dispositif à circulation d'eau est bien suffisant. A. B.

Observation sur la note précédente. — L. LEFÈVE. — *R. G. M. C.*, t. VI, p. 2-3.

L'auteur fait remarquer que l'article de M. Kurz confirme son article précédent (*V. R. C. I.*, p. 56) au sujet de l'inutilité de réfrigérer le bain. Il n'est pas du même avis que M. Kurz au sujet de la matière première et pense qu'il sera toujours préférable d'opérer avec du coton propre plutôt qu'avec du coton écri non débouilli. A. B.

Etude sur le mercerisage des cotons filés. — F. BELTZER (*Revue générale des matières colorantes*, t. VI, p. 25-33).

Les cotons Jumels, Egypte ou Géorgie, à longues soies,

donneront, à égalité de traitement, un brillant plus intense que les cotons d'Amérique de même numéro de filature et de même torsion. Les opérations préliminaires au mercerisage seront : le débouillage, avec de la soude à 2° B. sous pression de 2 kg, puis le blanchiment par passage successif en hypochlorite de soude 3/4° B. et acide sulfurique 1° B. Quant au liquide mercerisant, les alcalis concentrés seuls donnent de bons résultats pratiques à l'exclusion de l'acide sulfurique, du chlorure de zinc, du bioxyde de sodium, difficiles à être employés. L'auteur met fin ensuite à une longue controverse parue dans divers numéros de la *R. G. M. C.* (Voir *R. C. I.*, pp. 56 et 115) au sujet de la nécessité de la réfrigération dans la pratique du mercerisage, en montrant que l'on obtient d'aussi jolis résultats en mercerisant à 90° qu'en opérant à la température ordinaire. Ce mercerisage peut être fait de quatre façons différentes : à l'état libre avec procédés chimiques empêchant le rétrécissement, mercerisage rétrécissant suivi d'un étirage, mercerisage à l'état tendre, mercerisage à l'état tendre avec surtension pendant les lavages. Le dernier procédé donne les meilleurs résultats au point de vue du brillant.

La teinture du coton mercerisé doit être faite au moyen de couleurs substantives brillantes, puis on avive par passage dans un bain d'acide organique ou minéral étendu : acétique, tartrique, borique donnant au coton mordancé le *craquant* de la soie, enfin on adoucit la fibre et on la brillante par un gayage qui enlève le duvet opaque et laisse la fibre brillante. La carte d'échantillons de Terrier contient deux échevaux mercerisés comme il est dit précédemment, un à la température de 15° et un à 90°. A. B.

Remarques sur le mercerisage. — BOUCART. (*Revue générale des matières colorantes*, t. VI, p. 34-35).

Le fil Jumel retors est formé de deux fils de même sens tordus ensemble en sens inverse de la torsion primitive. Il en résulte donc que les fibres de coton qui se trouvent sur la surface visible sont parallèles à l'axe général. Pendant l'opération du mercerisage, la tension sera beaucoup plus sensible sur les fibres ainsi travaillées que sur les fils simples, ce qui explique pourquoi les fils retors seuls, à l'exclusion de tous les autres, donnent de bons résultats au mercerisage. D'autre part, d'après cet auteur, comme d'après le précédent, le gayage final est nécessaire pour les mêmes raisons. A. B.

Étude sur l'huile de sésame. — CH. O. MADDEN. (*Seifensieder Zeitung*, septembre 1901).

Description de la plante et des procédés d'extraction.
— Rendements obtenus.

Pour 100 kilos de graines de	Sésame du Levant	Sésame de Bombay	Sésame de Calcutta
Huile surfine.....	30 kg.	25	} 36 à 47
» de froissage.	10	11	
» de rebat....	10	11	

Utilisation de l'huile de sésame dans la savonnerie et la parfumerie. — Les tourteaux, après extraction de la matière grasse, contiennent 5,5 0/0 d'azote et 1,5 0/0 d'acide phosphorique. L. F.

L'acide phosphorique et les vins, par M. G. PATUREL. — *Annales agronomiques*. — 25 janvier 1902.

L'auteur étudie les quantités d'acide phosphorique enlevé au sol par la vigne et préconise l'emploi des engrais phosphatés, en particulier ceux où l'élément phosphaté prédomine de beaucoup sur l'azote et la potasse, tels que les phosphates d'os. Il s'occupe ensuite de la qualité des vins et de leur richesse en principes phosphatés et recherche les origines de l'acide phosphorique dans les vins rouges ; il étudie la dissolution au cours de la fermentation des phosphates contenus dans les organes du raisin et les moyens divers qui permettent d'augmenter la teneur en phosphates et la qualité des vins.

De quelques circonstances qui influent sur l'atténuation, par A. FERNBACH. (*Ann. de Br. et Dist.*, mars 1902, n° 3).

L'extrait de la bière contient différents matériaux qui disparaissent pendant la fermentation. La plus grande partie est formée par des matières fermentescibles qui se dédoublent en alcool et acide carbonique ; d'autres, telles que les matières minérales et azotées, servent à l'alimentation de la levure. On exprime l'atténuation par la quantité centésimale d'extrait qui a disparu pendant la fermentation. Quand un moût fermente, sa densité diminue. Cette diminution est due à deux causes : la première, qui est la disparition d'une partie de l'extrait ; la seconde, la formation de l'alcool dont la densité est inférieure à celle de l'eau. Pour avoir la quantité réelle d'extrait transformé, il faut donc mesurer la densité du moût après en avoir enlevé l'alcool. La première est l'atténuation apparente, la seconde l'atténuation réelle.

Si l'on recherche les matières que la levure est capable de faire disparaître en moût, on voit tout d'abord les sucres, puis certaines dextrines, puis des matières minérales et des matières organiques azotées indispensables à la vie de la levure. Or, les causes qui font varier l'atténuation sont de trois sortes : la composition du malt, la composition du moût après le brassage et les qualités particulières des levures.

Le brasseur peut bien atténuer, par une bonne méthode de brassage, les défauts d'un malt, mais il ne peut complètement y remédier. Si, par exemple, il a un malt très riche en diastase, malgré tout son soin il ne pourra empêcher qu'une grande quantité de l'amidon soit transformée en maltose et il pourra avoir, par fermentation, une forte atténuation. Si on examine le cas contraire, d'un malt contenant peu de diastase, avec lequel on pourrait obtenir un moût pauvre en matières fermentescibles, et par conséquent capable d'une faible atténuation, on verra que le temps de saccharification devra être très augmenté et pourra per-

mettre l'action de ferments nuisibles, tels que les ferments lactiques.

D'autre part, on a remarqué que certaines levures étaient respectivement capables de fournir des atténuations faibles, moyennes ou fortes.

Enfin, un moût contenant une quantité suffisante de matières fermentescibles etensemencé avec une levure à forte atténuation, peut ne donner qu'une atténuation faible, cela peut tenir à une fermentation inactive due à la présence en quantité trop faible dans le moût de matières indispensables à l'alimentation de la levure.

R. M.

BREVETS D'INVENTION

ANALYSE ET SOMMAIRES DES BREVETS D'INVENTION
LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

Industrie

des produits minéraux et organiques

315 695 — 7 novembre 1901. — **Raymond Vidal.** —

Procédé de préparation des dérivés métalliques nitrosés des phénols, crésol et naphthol.

On broie simultanément à sec un mélange d'un sel métallique, tel que le sulfate de zinc, de cuivre, l'alumine, etc., avec un nitrite et un phénol, un crésol ou un naphthol.

Il faut mélanger les corps en proportions moléculaires; la masse se liquéfie peu à peu, puis s'épaissit progressivement pour devenir finalement sèche et friable.

Ce procédé peut s'appliquer tout spécialement à la préparation, à l'aide du crésol brut, des nitroso-ortho ou métacrésol et à la séparation des dérivés ainsi obtenus du paracrésol.

Dans ces conditions, il est bon de n'ajouter des quantités de nitrite de sodium et de sel de zinc que suivant les proportions de méta et d'orthocrésol contenues dans le crésol brut.

On prend 93 kg. de phénol et 140 kg. de sulfate de zinc que l'on introduit dans un mélangeur. En agitant, on ajoute peu à peu au mélange bien homogène 70 kg. de nitrite de sodium. Le mélange se liquéfie peu à peu en émettant quelques légères vapeurs nitreuses, puis se solidifie progressivement pour se prendre en masse.

Une opération dure de 4 à 8 heures.

On peut remplacer le phénol par le crésol ortho ou méta, le crésol brut (mais en tenant compte, dans ce cas, de la proportion de paracrésol contenue dans ce dernier pour diminuer proportionnellement le nitrite et le sulfate de zinc), ou par le β et l' α -naphthol.

315 618 — 5 novembre 1901. — **Raison commerciale:**

Kalle et Cie. — **Procédé de préparation de matières colorantes sulfurées brunes.**

Nous allons résumer cette invention à l'aide des exemples suivants :

1° Dans un peu d'eau, on fait dissoudre 80 kg. de sulfure de sodium, qu'on fait fondre à 110-120° avec 30 kg. de soufre. En agitant convenablement, on introduit dans cette masse fondue 25 kg. de triamidotoluol ($\text{CH}^3\text{AzH}^2\text{AzH}^2$, $\text{AzH}^2-1-2-4-5$) et on élève graduellement la température jusqu'à 200-220°. On maintient cette température jusqu'à ce que la masse fondue soit sèche ;

2° Dans un peu d'eau, on fait dissoudre 80 kg. de sulfure de sodium qu'on fait fondre à 110-120° avec 30 kg. de soufre.

Dans cette masse fondue, on introduit ensuite, en ayant soin de bien agiter, 30 kg. d'aniline-azo-m-toluylnediamine et on élève graduellement la température.

La matière colorante azoïque se dissout et il se produit une réaction (qui atteint son degré maximum à environ 160°); l'aniline est alors séparée et il se forme une masse fondue, nettement foncée. Finalement, on laisse la température s'élever lentement à 200-220° degrés à laquelle on la maintient jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue sèche ;

3° Dans une solution de 30 kg. de soufre dans 80 kg. de sulfure de sodium et un peu d'eau, on introduit à 100-110°, 30 kg. de la matière colorante de l'aniline disazo-m-toluylnediamine. En continuant à agiter, on élève alors graduellement la température à environ 150-160°; la majeure partie de l'aniline est séparée. Lorsque la réaction principale a cessé, on continue à chauffer la masse fondue à environ 200-210° et on maintient cette température jusqu'à dessiccation de la masse fondue.

Ces matières colorantes donnent au coton une nuance brune rougeâtre, remarquable par sa grande résistance au lavage, au savon et à la lumière. Elles peuvent être diazotées sur la fibre même et développées au moyen de la β -naphthol-m-diamine ou résorcine.

De cette manière, on obtient toutes les nuances de brun.

315 803 — 11 novembre 1901. — **Hatmaker.** — **Phosphate de caséine et son procédé de fabrication**

Le phosphate monocalcique $(\text{H}^2\text{PO}^4)^2$ peut produire un sel composé quand on l'incorpore intimement avec la caséine du lait.

Il est préférable d'employer le phosphate monocalcique sous forme d'un sirop et la caséine de lait à l'état humide ou caillé. Le phosphate monocalcique ne doit pas contenir d'acide sulfurique.

La caséine peut être précipitée du lait écrémé au moyen d'un acide quelconque et doit être bien lavée avec de l'eau froide pour enlever le sucre de lait, les sels et les impuretés solubles ordinairement présentes.

A cent parties en poids de phosphate monocalcique, ayant la forme et la consistance d'un sirop, on ajoute environ 50 parties de caséine de lait et on incorpore intimement les deux substances en les broyant entre des meules à grain ou de toute autre manière convenable.

Lorsqu'ils sont intimement incorporés l'un à l'autre et réduits en une masse liquide ou semi-liquide, d'une consis-

tance uniforme, on sèche le mélange par un moyen convenable, par exemple à une basse température dans le vide ou à la pression atmosphérique sur une surface convenablement chauffée. Le produit séché peut alors être réduit en une poudre fine.

Le produit ainsi obtenu est pratiquement stable et non hygroscopique : il peut être employé comme ingrédient acide pour les levains de boulangerie et autres usages.

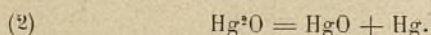
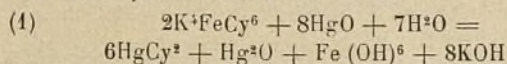
315 837. — 12 novembre 1901. — **Feld.** — **Procédé de préparation de l'acide cyanhydrique au moyen des cyanures de fer.**

Ce procédé repose sur l'observation que les composés cyanogènes du fer se transforment quantitativement en cyanures de mercure, lorsqu'on les fait entrer en réaction avec des sels de mercure. Le cyanure de mercure, ainsi obtenu, abandonne son acide cyanhydrique par distillation en présence d'acides, lequel acide cyanhydrique peut être transformé en cyanure par absorption par un alcali hydraté. Pour que ce procédé réussisse bien, il faut que la masse, contenant du cyanure de fer et qui doit être traitée, ne soit pas alcaline. On sait d'ailleurs que le mercure, sous forme d'oxyde, est en état de décomposer des composés cyanogènes du fer.

La formule établie pour cette réaction :

$3\text{HgO} + \text{K}^4\text{FeCy}^6 + 3\text{H}^2\text{O} = 3\text{HgCy}^2 + 4\text{KOH} + \text{Fe}(\text{OH})^3$
ne répond pas à la réalité.

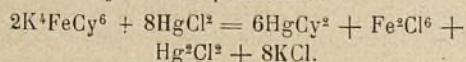
La décomposition a lieu comme suit :



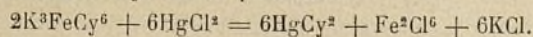
Comme on le voit, une partie de l'oxyde rouge de mercure est réduite à l'état d'oxyde noir, tandis que le fer s'oxyde et passe à l'état d'oxyde de fer hydraté. Mais, en solution alcaline, l'oxyde noir de mercure se décompose en oxyde rouge de mercure et mercure libre. On doit alors employer un excès d'oxyde rouge de mercure pour décomposer les composés cyanogènes du fer. Mais ceci a un inconvénient, savoir : qu'une partie du cyanogène s'oxyde et forme de l'acide cyanique, ce qui se traduit par une perte de cyanogène. Le mercure métallique, qui se sépare, distille (lors de la distillation qui a lieu ensuite avec de l'acide chlorhydrique) avec l'acide cyanhydrique et trouble cette distillation.

Mais, si l'on ajoute à la masse à traiter une quantité correspondante d'un sel de mercure, par exemple du protochlorure de mercure, de préférence en dissolution, la réaction se produit très rapidement à l'ébullition d'après l'équation :

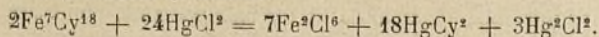
Avec le ferrocyanure de potassium :



Avec le ferricyanure de potassium :



Avec le bleu de Prusse :

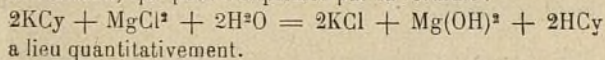


Si l'on traite une masse, qui contient de l'acide libre, il se développe de l'acide cyanhydrique aux dépens du cyanure de mercure formé directement pendant la décomposition.

Pour régénérer le protochlorure de mercure, on traite le liquide par un oxydant, par exemple du chlorure de chaux. Il se forme du protochlorure de mercure, aux dépens du sous-chlorure et du sulfure de mercure de sorte que le protochlorure de mercure employé à la décomposition des composés cyanogènes du fer peut servir à nouveau et d'une façon presque indéfinie.

315 838. — 12 novembre 1901. — **Feld.** — **Préparation d'acide cyanhydrique pur, libre d'acide chlorhydrique.**

Ce procédé a pour but d'obtenir de l'acide cyanhydrique, en partant des cyanures, particulièrement des cyanures de métaux alcalins et alcalino-terreux, libre d'acide chlorhydrique. Il consiste essentiellement à chauffer les cyanures alcalins, ou autres cyanures, avec des solutions de sels de magnésium, de plomb, d'aluminium, de zinc, de manganèse. Il se produit alors de l'acide cyanhydrique, tandis que la réaction, qui peut s'exprimer par la formule :



Pour réaliser ce procédé, on peut, par exemple, mélanger une solution des cyanures avec une solution du sel correspondant, puis on chauffe de préférence à 100°. Mais, on peut aussi ajouter la solution de cyanure à la solution saline ou réciproquement, les solutions chaudes étant mélangées l'une à l'autre.

Il est avantageux d'employer la quantité de sel qui indique l'équation de décomposition, bien qu'un excès ne nuise pas.

315 824. — 11 novembre 1901. — **Alois Wünsch.** — **Procédé de préparation d'un extrait de chrome pour le tannage.**

Cet extrait tannant, que l'inventeur appelle « *Chrome normal* », est préparé comme suit :

On dissout une certaine quantité d'alun de chrome, par exemple cent kilog., et on le précipite complètement au moyen de carbonate alcalin. On lave à l'eau chaude le précipité ainsi obtenu de carbonate basique d'oxyde de chrome ; après quoi, on le dissout immédiatement dans la solution d'une autre quantité d'alun de chrome, par exemple encore cent kilos ; le produit obtenu est ensuite, le cas échéant, concentré davantage par évaporation.

Il n'est pas nécessaire que les deux quantités d'alun de chrome soient égales.

Comme produits secondaires, on peut récupérer l'acide carbonique du carbonate alcalin, ainsi que le sulfate alcalin qui en résulte, conjointement avec le sulfate alcalin qui se trouvait contenu dans la partie précipitée d'alun de chrome. A cet effet, il faut précipiter l'alun chromique de potasse au moyen de la soude, afin de n'obtenir dans le sulfate formé qu'un seul métal alcalin, mais non un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de sodium.

L'obtention de ces produits secondaires rend la prépara-

tion de l'extrait très économique et il n'est pas surchargé de matières minérales ou organiques.

Il faut faire remarquer que, sur la totalité de l'acide sulfurique contenue dans l'extrait, qui est composé de sulfate basique d'oxyde de chrome et de sulfate de potassium ou de sulfate de sodium, le quart doit toujours être combiné à de l'oxyde de potassium (ou de sodium) et les trois autres quarts à un excédent d'acide chromique.

La composition du produit qu'on désire obtenir dans chaque cas ne dépend que des proportions des deux parties d'alun de chrome employées pour la préparation; elle peut être calculée rigoureusement.

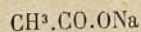
L'excédent d'acide chromique n'est pas maintenu en solution au moyen d'un acide libre, mais bien au moyen d'alun chromique normal neutre, de sorte qu'il est séparé très facilement par la peau et absorbé comme matière tannante, de manière que, quand le procédé de tannage est conduit régulièrement, le cuir chromique ne peut, en aucun cas, contenir de l'acide libre.

Cet extrait tannant peut être indifféremment employé dans le procédé de tannage à bain unique ou dans celui à deux bains successifs.

315 938 — 14 novembre 1901. — **Kessler.** — **Procédé de fabrication du chlorure d'acétyle et des anhydrides des acides gras, en particulier de l'anhydride acétique.**

Les chlorures qui furent jusqu'à présent employés à la fabrication des chlorures des radicaux acides et à la fabrication des anhydrides qui suit la première, étaient tous des produits chers; il en résultait que le prix des anhydrides était élevé en proportion. Il est vrai que le chlorure de soufre est une exception, car il est relativement bon marché; cependant, l'emploi de ce produit, dans le but indiqué, devait être considéré comme pratiquement impossible.

En effet, si l'on fait agir sur le sel anhydre:



du chlorure de soufre, et si l'on chauffe, il se produit bientôt un fort dégagement d'acide sulfureux qui est d'autant plus important que la température est plus forte. Comme il faut, en outre, atteindre absolument une température de 150° pour distiller l'anhydride acétique et qu'il faut chauffer les appareils à environ 200° jusqu'à la fin de l'opération, on distille en même temps de grandes quantités de soufre, qui se dissolvent dans le produit de la distillation. Il se forme de grandes quantités d'acide sulfureux, qui se dissolvent également dans le produit distillé. Pour enlever ce soufre et l'acide sulfureux, il faut soumettre le produit de la distillation à une rectification répétée. En outre, si l'on opère dans des récipients en métal, il se forme de l'hydrogène sulfuré qui se dissout aussi dans le produit de la distillation et qu'il est très facile d'en séparer.

Le produit finalement obtenu est d'une qualité inférieure; le rendement est mauvais et la durée de l'opération très longue.

En opérant sous pression moindre que la pression atmo-

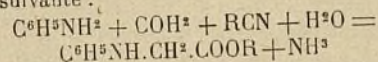
sphérique (dans le vide), on observe que les conditions défavorables sont supprimées.

Il en résulte les avantages suivants: le point d'ébullition de l'anhydride, qui se trouve entre 137-138° à la pression ordinaire, s'abaisse dans le vide (700 mm. de Hg.) à 52° environ. Mais, à cette température, il ne se forme pas d'acide sulfureux, provenant du soufre; le soufre ne peut pas être entraîné par distillation et il ne se produit pas d'hydrogène sulfuré. L'anhydride, qui se forme, n'a pas subi de décomposition partielle, comme c'est le cas à la pression normale.

On obtient immédiatement un produit limpide et pur. Le rendement est excellent et la durée de l'opération beaucoup plus courte.

315 940 — 14 novembre 1901. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** **Procédé pour la fabrication de la phénylglycine, de ses homologues et de leurs sels.**

Si l'on fait réagir l'aniline sur la formaldéhyde et sur des cyanures alcalins, ou des terres alcalines, en solution aqueuse ou aqueuse-alcoolique, une réaction a lieu d'après l'équation suivante:



dans laquelle R représente un atome d'un métal alcalin ou un demi-atome d'un métal de terre alcaline. Ainsi, il se forme, outre l'ammoniaque, un sel alcalin ou de terre alcaline de la phénylglycine.

Si l'aniline est remplacée par des quantités équivalentes de bases aromatiques homologues, telles que les toluidines, xylidines et naphtylaminés, on obtient les sels des acides amyloamidoacétiques homologues. De ces sels, on peut obtenir les acides libres, de la manière usuelle.

Ainsi, dans un vase pourvu d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur, on mêle, en refroidissant bien, 75 parties de formaldéhyde à 40 0/0 avec une solution aqueuse de 50 parties de cyanure de sodium (98 0/0) ou de la quantité équivalente d'un autre cyanure d'alcali ou de terre alcaline; on ajoute à cette solution 93 parties d'aniline et autant d'alcool ou d'esprit de bois qu'il faut pour former un liquide homogène.

On chauffe de préférence au bain-marie. Une fois la réaction commencée, elle s'achève d'une manière rapide et uniforme avec dégagement d'ammoniaque.

Ce dégagement achevé, on distille l'alcool et la solution aqueuse de phénylamidoacétate de soude, qui reste, est évaporée à siccité.

Cette addition d'alcool ou d'esprit de bois n'est pas absolument nécessaire; mais si l'on opère sans alcool, il faut bien remuer pour obtenir une réaction uniforme et faire couler de préférence la solution aqueuse du cyanure dans le mélange bien agité d'aniline et de formaldéhyde chauffé à la température du bain-marie.

Si l'on remplace l'aniline par des quantités équivalentes de toluidine, de xylidine ou de naphtylamine, on obtient les sels des acides tolyl-xylyl et naphtylamido-acétiques.

315 969 -- 20 novembre 1901. — **Palas.** — **Procédé de fabrication de soude caustique et d'acide carbonique pur par électrolyse de solutions de sulfate de soude.**

L'électrolyse du sulfate de soude dans un appareil électrolyseur à deux compartiments séparés par un diaphragme poreux, donne d'une part de la soude caustique, d'autre part de l'acide sulfurique, si l'anode employée est insoluble. Mais, on ne peut pas pousser trop loin la concentration de cet acide sulfurique sous peine d'avoir un rendement en soude pratiquement trop faible. Pour opérer dans de bonnes conditions, il faut que la solution de sulfate de soude, qui baigne l'anode, ne contienne jamais plus de 4 à 5 grammes d'acide sulfurique libre par litre.

Ce procédé consiste à neutraliser l'acide, au fur et à mesure de sa production, par du calcaire, de façon à ne jamais dépasser cette teneur. A cet effet, une solution concentrée et chaude de sulfate de soude pénètre dans le compartiment qui contient l'anode, sort par une surverse, pénètre dans un récipient hermétiquement clos, qui renferme du calcaire où elle se débarrasse de l'acide sulfurique libre dont elle s'est chargée dans le compartiment de l'anode. Cette solution, ainsi neutralisée, est reprise par une pompe et renvoyée à nouveau dans le compartiment de l'anode. On perd ainsi l'acide sulfurique du sulfate de soude, qui se trouve transformé en sulfate de chaux de valeur minime, mais on recueille l'acide carbonique produit par la décomposition du calcaire; ce gaz, parfaitement pur, peut être employé à différents usages (acide carbonique liquide, cristaux de soude par barbotage du gaz carbonique dans la lessive obtenue, etc.).

Dans le compartiment qui renferme la cathode arrive une solution chaude de sulfate de soude marquant 30° B.; cette solution se charge de soude caustique; on la retire quand elle titre 12 à 14° Descroizilles. En opérant sous une tension de 4 volts aux bornes de l'électrolyseur, avec une densité de courant de 10 ampères par décimètre carré de surface d'anode, le rendement en soude est d'environ 85 0/0 du rendement théorique.

Dans ces conditions, même sans tenir compte de l'acide carbonique produit, le prix de revient de la soude caustique est de beaucoup inférieur au prix de revient des procédés Leblanc à l'ammoniaque.

316 060. — 19 novembre 1901. — **Péire et Guignard.** — **Procédé de fabrication de l'acétone au moyen de matières sucrées.**

La matière sucrée doit contenir du saccharose ou l'un de ses isomères, du glucose ou l'un de ses isomères, ou même un polyglucoside.

Les meilleures matières premières sont, par exemple, la betterave, la mélasse, la canne à sucre, les topinambours, le bois, la pâte de bois, etc..

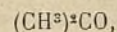
Le principe est toujours le même : la matière sucrée, desséchée autant que possible, est mélangée à un oxyde très

difficilement réductible. Les oxydes utilisables sont les alcalis, les alcalino-terreux ou même des oxydes tels que ceux de fer, de plomb, etc..

Le mélange est placé dans une cornue spacieuse et chauffé au-dessus du rouge sombre.

Dans ces conditions, il se produit les réactions suivantes :

1° Le sucre, contenu dans la matière employée, réagissant sur l'oxyde avec lequel il est en contact, donne de l'acétone ordinaire :



et de petites quantités d'acétone homologues supérieures de l'acétone ordinaire; il y a aussi formation de produits de déshydratation de l'acétone;

2° Les acides organiques, préexistants dans la matière organique diluée ou ceux formés dans la réaction pyrogénée, se dédoubleront en acétone ou en acétone-homologues supérieures. Ainsi la cellulose donnera, dans ces conditions, de l'alcool méthylique et de l'acétone;

3° Les matières azotées, contenues dans la matière sucrée et mélangées au sucre ou à la cellulose, seront détruites et donneront naissance à de l'ammoniaque.

L'azote de ces substances sera intégralement transformé en ammoniaque;

4° Les matières salines resteront mélangées à la chaux ou à tout autre oxyde ajouté à la matière première. Ces substances riches en potasse, dans certains cas, peuvent être traitées pour l'extraction de la potasse, ou bien, comme elles contiennent aussi de l'acide phosphorique, être utilisées comme engrais phospho-potassique.

Inutile de dire que la diversité des matières conduit nécessairement à quelques modifications dans le mode de travail.

316 078. — 19 novembre 1901. — **Hatmaker.** — **Nouveau composé, genre de colle, et son procédé de fabrication.**

La caséine, combinée avec un sel alcalin de l'acide tannique, fournit, en présence de l'eau, une matière collante qui a un grand pouvoir d'adhérence et qui, en séchant, prend une consistance dure et tenace et devient insoluble dans l'eau et divers autres liquides.

Ce composé peut être préparé au moyen de la caséine insoluble ordinaire (par exemple, les caillés de lait écrémé) ou au moyen d'un composé soluble de la caséine, comme par exemple un composé de la caséine avec la soude.

Pour produire industriellement ce composé, on prépare une solution contenant de l'acide tannique et on y ajoute de la chaux, préférablement sous forme de lait de chaux. On prépare convenablement la solution d'acide tannique en faisant bouillir des écorces contenant de l'acide tannique et en soutirant la liqueur.

La liqueur soutirée est graduellement ajoutée à une solution claire de lait de chaux jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité et que la réaction de la liqueur libre soit

alcaline. La solution d'acide tannique peut être chauffée avant l'addition du lait de chaux, mais ce n'est pas nécessaire.

Le précipité est séparé du liquide et séché, préférablement par un courant d'air, à la température ordinaire.

Le composé sec, ainsi obtenu, qui est essentiellement du tannate de calcium, est réduit en poudre et, s'il ne contient pas un excès de chaux, on y ajoute une quantité convenable de chaux en poudre.

La caséine en poudre y est entièrement mélangée. Cette opération est effectuée convenablement par le broyage ou la mouture de ces substances ensemble et passant ensuite le mélange sur un tamis.

Une bonne proportion consiste en une partie de tannate pour 10 de caséine; mais, cette proportion peut être modifiée suivant les propriétés que doit avoir le produit final.

Dans certains cas, on peut employer des quantités égales de tannate de caséine.

Ce mélange en poudre de tannate et de caséine est d'un emploi facile en le mélangeant avec de l'eau à la consistance voulue. La caséine n'est pas précipitée par l'addition d'eau; mais, le mélange forme avec l'eau une pâte visqueuse et gluante qui possède une propriété adhésive très marquée.

En séchant, cette pâte devient dure, tenace et insoluble dans l'eau, le pétrole, le bisulfite de carbone et beaucoup d'autres liquides.

346 181. — 22 novembre 1901. — Carl Dreher. — Procédé pour la préparation de solutions ou sels faiblement acides et neutres de l'acide titanique au moyen de l'acide lactique.

Ce procédé sera sans doute mieux compris à l'aide de deux exemples.

1° Préparation du lactate de titane et de potassium au moyen de l'oxalate de titane et de potassium et du lactate de calcium. — 33,4 parties d'oxalate cristallisé de titane et de potassium $[2(C\bar{O}^+HK)TiO^2H^2O]$ sont dissoutes dans 10 parties d'eau; cette solution est mélangée avec 62 parties de lactate de calcium cristallisé dans 500 parties d'eau; on laisse se déposer l'oxalate de calcium cristallisé dans 500 parties d'eau; on laisse se déposer l'oxalate de calcium précipité et on filtre ensuite.

Par décomposition de l'oxalate de calcium au moyen d'un acide minéral, par exemple l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, l'acide oxalique peut facilement être récupéré et utilisé à nouveau pour dissoudre de nouvelles quantités d'acide titanique.

2° Lactate de titane au moyen du chlorure de titane et du lactate de plomb. — On dissout, par exemple, 100 parties d'hydrate d'acide titanique, séché à une température de 50° C. et contenant 80 parties d'anhydride titanique (TiO^2) correspondant donc directement à la formule:



dans 365 parties d'acide chlorhydrique concentré (40 0/0

en volume), en chauffant la solution; la solution claire, dans l'acide chlorhydrique, est alors portée dans la solution de 360 parties de lactate de plomb dans 1500 parties d'eau; on laisse reposer, puis on filtre.

La décomposition des solutions d'acide titanique dans l'acide sulfurique ou les bisulfates alcalins, au moyen de lactates alcalino-terreux, n'est pratiquement pas avantageuse parce que l'acide titanique ne se dissout dans l'acide sulfurique que s'il y a un grand excès de cet acide, de sorte que la décomposition nécessite également un excès de lactate d'alcalis terreux, ce qui augmente considérablement les frais de préparation.

Au lieu de transformer la solution sulfurique, oxalique ou chlorhydrique de l'acide titanique en solution lactique de titane, à l'aide de lactates précipitant les acides sus-énoncés, on peut obtenir des solutions de titane dans l'acide lactique en ajoutant, aux solutions de titane dans l'acide sulfurique, chlorhydrique ou oxalique, des lactates ne précipitant pas par ces derniers acides, par exemple: par addition à la solution chlorhydrique du titane d'un lactate quelconque soluble dans l'eau, à l'exception du lactate de plomb, ou par addition aux sulfates ou oxalates du titane des lactates alcalins. Le lactate de titane se forme dès que la solution est chauffée.

346 221 — 25 novembre 1901. — Tixier. — Procédé pour produire l'iode à l'état naissant au moment même de son utilisation.

On sait que les propriétés de l'iode naissant sont beaucoup plus énergiques que celles de l'iode du commerce et très précieuses pour la photographie, la teinture, la métallurgie, etc.

Pour l'obtenir ainsi, on peut utiliser comme support deux feuilles, soit de papier Berzélius, soit de calicot préalablement traité, soit tous autres supports convenables.

Sur l'une, on dépose une solution d'iodure et d'iodate de potassium; sur l'autre une solution de sulfate acide de potasse.

Ces feuilles, une fois sèches, sont conservées à l'abri de la lumière et de l'humidité pour être utilisées au moment précis où l'on a besoin de produire de l'iode. A ce moment, il suffit d'immerger dans l'eau deux des feuilles précitées: une réaction immédiate se produit et l'iode naissant est mis en liberté.

Des signes très apparents peuvent distinguer les feuilles acides de celles iodurées-iodatées.

La solution d'iodure et d'iodate de potassium est ainsi obtenue: dans un récipient approprié, on met:

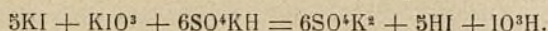
Iode métallique..... 50 gr.

Lessive de potasse à 36° Bé. 80 —

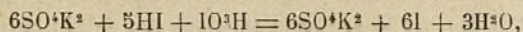
On fait évaporer à siccité et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au poids total de 500 gr. La solution obtenue peut se conserver indéfiniment en flacon jaune bien bouché.

La solution acide, déposée sur la seconde feuille, est constituée simplement par une solution de 1/9 de sulfate acide de potasse dans de l'eau distillée.

Au contact de l'eau le sulfate acide SO_4KH décompose l'iodure de potassium et l'iodate de potasse du papier ioduré-iodaté, se transforme en sulfate neutre avec mise en liberté d'acide iodique et d'acide iodhydrique :



L'acide iodique, oxydant énergique, décompose l'acide iodhydrique en iode et en eau :



ce qui donne environ 2 milligrammes d'iodé naissant par centimètre carré.

316 193. — 23 novembre 1901. — **Raison commerciale C. F. Böhrlinger und Söhne. — Procédé de réduction des corps nitreux.**

La réduction électrolytique des corps nitreux aromatiques en amines correspondantes n'a pu être réalisée jusqu'à ce jour que lorsque ces corps étaient en suspension ou en solution acide.

De récentes expériences ont permis de réduire des corps nitreux, tenus en suspension dans une liqueur alcaline ou alcalino-saline, en amines correspondantes, en employant une cathode de cuivre éventuellement avec addition de cuivre pulvérulent ; tous les corps nitreux ont donné de bons résultats.

Ainsi, on arrive à réduire la nitraniline et à la transformer nettement en m-phénylène-diamine, bien que Elbs et Kopp (*Zeitschrift für Elektrochemie*, V. 408) n'aient pu retirer de diamine de la m-nitraniline, d'après leur procédé.

Les rendements sont généralement presque quantitatifs, lorsque l'amine formée n'est pas chimiquement transformée par l'alcali. L'opération, pour isoler les bases, notamment les bases liquides, est des plus simples et a lieu suivant l'une ou l'autre des méthodes usuelles.

D'ailleurs, la réaction se produit dans le même sens lorsqu'on facilite le mélange, respectivement la dissolution du corps nitreux dans la liqueur cathodique, par addition d'un dissolvant organique indifférent, d'alcool par exemple. De plus, on peut remplacer les oxydes ou les sels alcalins par les composés alcalino-terreux correspondants.

Avec la réduction électrolytique des corps nitreux en liqueur saline alcaline ou alcalino-terreuse, on peut combiner une production d'alcali ou d'alcali terreux et de chlore, ce qui constitue un avantage considérable de ce procédé de réduction en solution alcaline sur la réduction en solution acide.

316 249. — 26 novembre 1901. — **Max Bielefeldt. — Nouvelle composition pour capsules d'amorce.**

A cause de son bas prix et de l'énergie qu'elle développe, il est particulièrement utile d'employer la trinitronaphtaline qui a déjà été proposée pour la confection de véritables explosifs (*sécurité*), mais qui n'a pas encore été utilisée comme charge pour amorces.

Un mélange de trinitronaphtaline et de chlorate de

potasse, ce dernier de préférence dans des proportions entre 15 et 30 0/0, constitue une excellente composition pour capsules d'amorce qui, à part de son prix de revient plus bas, offre encore les grands avantages qu'il peut être fabriqué et employé sans danger et qu'il rend possible l'emploi de capsules d'amorce beaucoup plus grandes que celles utilisées jusqu'à ce jour. L'emploi de ces capsules d'amorce plus grandes permet de faire usage en pratique de compositions explosives dont la détonation ne peut être provoquée, ou ne peut être obtenue que très difficilement, par l'emploi des capsules d'amorce au mercure fulminant, telles que celles actuellement en usage.

Contrairement aux capsules d'amorce au mercure fulminant, la nouvelle composition offre encore l'avantage inappréciable de rester inoffensive au milieu du grisou et des poussières explosives de charbon qu'elle n'enflamme pas.

315 696. — 7 novembre 1901. — Vidal. — Préparation des dérivés dinitrés et trinitrés des phénol, crésol ou naphthol.

315 669. — 6 novembre 1901. — Société Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation. — Procédé de production de colorants sulfurés.

315 694. — 7 novembre 1901. — Vidal. — Procédé de préparation d'un oxyde de fer utilisable pour la peinture à l'huile, dont la nuance varie du rouge orangé au brun foncé.

315 723. — 8 novembre 1901. — Société Chemische Fabrike von Weiler-ter-Meer. — Procédé de teinture au moyen de couleurs contenant du soufre.

315 737. — 8 novembre 1901. — Kowalski et Kozakowski. — Procédé d'épuration des égoûts, des sirops et des mélasses dans la fabrication du sucre.

315 646. — 5 novembre 1901. — Savary. — Système d'appareil continu de distillation, rectification, épuration et concentration à multiple effet et sous pression réduite.

302 618. — 5 novembre 1901. — Brochet et Ranson. — Certificat d'addition au brevet pris, le 31 juillet 1900 pour procédé électrolytique de fabrication de la baryte hydratée.

309 806. — 4 novembre 1901. — Zanner. — Certificat d'addition au brevet pris, le 10 avril 1901, pour procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique concentré.

313 563. — 4 novembre 1901. — Société Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 août 1901, pour procédé de production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane.

315 807. — 11 novembre 1901. — Schwabe. — Appareil de pasteurisation à récipient entouré d'une enveloppe ouverte en dessous.

316 054. — 19 novembre 1901. — Bonaventure-Joly. — Perfectionnements apportés aux bacs de carbonatation et autres usages.

316 062. — 19 novembre 1901. — Péreire et Guignard. — Procédé de fabrication d'alcool dénaturé propre à remplacer le pétrole dans tous ses usages par deux fermentations successives et différentes.

315 416. — 7 novembre 1901. — Société anonyme de pro-

duits Fred. Bayer et C^{ie}. — Certificat d'addition au brevet pris, le 28 octobre 1901, pour procédé pour la préparation de nouveaux dérivés de l'antraquinone contenant de l'azote.

315 932. — 14 novembre 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production de colorants azoïques.

315 669. — 11 novembre 1901. — Société Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation. — Certificat d'addition au brevet pris, le 6 novembre 1901, pour procédé de production de colorants sulfurés.

309 581. — 12 novembre 1901. — Société en actions « Prométhée ». — Certificat d'addition au brevet pris, le 2 avril 1901, pour un nouvel explosif.

316 039. — 18 novembre 1901. — Kowalski et Kozakowski. — Procédé d'épuration de jus bruts en sucrerie.

315 930. — 14 novembre 1901. — Humblot. — Nouveau produit pour la désinfection et la stérilisation de récipients de tous genres et particulièrement des appareils vinaires, cidriers, de brasserie etc., par formation industrielle de permanganate de chaux et d'acide hypermanganique.

315 939. — 21 octobre 1901. — Lefebvre. — Appareil et procédés nouveaux pour la fabrication des bières à fermentation haute, basse ou mixte.

316 224. — 25 novembre 1901. — Geisenberger. — Perfectionnements à la fabrication de la soude et du chlore par électrolyse.

316 225. — 25 novembre 1901. — Geisenberger. — Dispositif pour la préparation électrolytique de la soude.

316 226. — 25 novembre 1901. — Consoli. — Nouvelle cornue à travail continu pour la sublimation et l'affinage du soufre.

311 803. — 15 novembre 1901. — Gutierrez. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 juin 1901, pour un procédé mécanique et chimique à la fois pour la fabrication du sel (chlorure de sodium) avec de l'eau salée, dans des chaudières fermées, au moyen de la vapeur et des évaporations multiples au vide.

316 227. — 25 novembre 1901. — Jabukowski. — Procédé de réfrigération et appareil y relatif.

Industrie des produits végétaux

315 738. — 9 novembre 1901. — Société South-Western Rubber Co Limited. — Perfectionnements apportés au traitement du caoutchouc brut.

On met d'abord le caoutchouc tremper dans une solution alcaline chaude, telle qu'une solution à dix pour cent de potasse ou de soude caustique et on enlève les ordures de la gomme oxydée adhérentes aux surfaces extérieures des morceaux.

Puis, on découpe le caoutchouc en tranches que l'on coupe sur des grilles découvertes, par exemple en treillis métallique, introduites ensuite dans un bac que l'on ferme. On fait couler dans le bac, de façon à couvrir complète-

ment le caoutchouc en tranches sur les grilles, du tétrachlorure de carbone CCl_4 , du trichlorure de carbone CCl_3 , du bichlorure de carbone C_2Cl_4 , du sous-chlorure de carbone C_2Cl_2 ou du bisulfure de carbone CS_2 , soit solides, soit en solution dans l'alcool ou l'éther, ou bien une combinaison quelconque de ces corps. On laisse le caoutchouc absorber la quantité de produit chimique déterminée d'avance par un essai, après quoi on laisse écouler ce produit et l'on remplit d'eau le bac. On laisse l'agent chimique agir de 18 à 24 heures. Ensuite, la gomme devient molle et la matière putride qui, primitivement, remplissait ses interstices, est dissoute et évacuée. On laisse alors l'eau s'écouler et l'on fait passer par le bac un courant d'eau bouillante pendant 1/2 heure à 3 heures; cette eau ouvrira les pores de la gomme et toute ordure, qui y est retenue mécaniquement, s'en ira avec l'eau et l'agent chimique sera chassé.

On retire alors le caoutchouc du bac et on le fait passer entre des cylindres chauffés pour le raffermir, ou bien, de manière équivalente, on peut le comprimer en blocs, après quoi on le place dans une chambre noire, où on le maintient à une température de 60 à 70° F. (1) pour le sécher et le finir.

Divers

310 915. — 5 septembre 1901. — Bellot des Minières. — Perfectionnements aux appareils à force centrifuge pour l'épuration et la séparation des gaz.

309 016. — 21 juin 1901. — Cadenel. — Certificat d'addition au brevet pris, le 18 mars 1901, pour production de l'air carburé par l'air comprimé.

314 247. — 14 septembre 1901. — Hornfeld et Zirner. — Produit pour la destruction des teignes et des mites et son procédé de fabrication.

314 570. — 28 septembre 1901. — Raison commerciale Kalle et Cie. — Procédé de préparation et de purification d'une matière colorante contenant du soufre.

AVIS

Ne pouvant insérer, *in extenso*, ni résumer les brevets des industries latérales à la chimie, qui cependant peuvent intéresser nos abonnés et nos lecteurs, nous nous tenons à leur disposition pour leur envoyer, au prix de 5 francs, une copie complète (sans dessins ni croquis) de chaque brevet pris à Paris, mentionné dans ce numéro ou dans les numéros antérieurs. Accompagner chaque demande d'un mandat-poste.

(1) 60 degrés Fahrenheit = 15,6 centigrades.
70 — — — 21,1 —

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

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

RECETTES UTILES

La coloration du bronze

On peut réaliser des effets artistiques fort satisfaisants en donnant au bronze des colorations variées. Ces effets s'obtiennent par des procédés de main chimiques, simples et faciles à produire. Voici quelques recettes dans ce but données par le *Praktische-Machinem Cons-
tructor*.

1° Le séjour prolongé du laiton dans du sable humide lui donne une belle coloration qui augmente d'éclat si l'on frotte ensuite l'objet avec une brosse sèche ; 2° on obtient une couche mince et uniforme vert-de-gris en mouillant toute la surface avec de l'eau acidulée et laissant sécher ; 3° les bruns, tous les tons s'obtiennent en plongeant l'objet dans une solution de nitrate ou de chlorure de fer après avoir décapé à l'acide azotique étendu frotté avec du sable humide et séché. L'intensité de la coloration est en raison du degré de concentration de la solution ferrugineuse ; 4° la nuance violette s'obtient en plongeant l'objet dans une solution de chlorure d'antimoine ; 5° pour avoir une coloration chocolat brûler à la surface de l'objet de la poudre rouge de fer et frotter ensuite avec de la mine de plomb ; le vert olive se produit si l'on recouvre l'objet d'une solution de fer et d'arsenic dans l'acide chlorhydrique, que l'on polit ensuite avec de la mine de plomb et qu'on recouvre à chaud d'un vernis composé d'une partie de vernis, une de gomme-gutte et une d'ocre rouge ; 7° la coloration gris acier est obtenue avec une solution aqueuse et bouillante de chlorure d'arsenic ; 8° la nuance noire employée en optique, s'obtient en recouvrant l'objet d'un mélange de chlorure d'or ou de platine avec de l'oxyde de zinc dissous dans l'acide azotique.

École de Physique et de Chimie industrielle

L'Association des Anciens Élèves

offre aux INDUSTRIELS

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

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