

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

Rédacteur en Chef : FERDINAND JEAN

N° 86.

TOME VIII.

FÉVRIER 1897.

DEUXIÈME CONGRÈS DE CHIMIE APPLIQUÉE

(Suite)

SUR LE DOSAGE DU SOUFRE DANS LES PRODUITS SIDÉRURGIQUES

(FERS, ACIERS ET FONTES)

Communication de M. Campredon

Le présent travail n'est pas une monographie des procédés de dosage du soufre dans les produits sidérurgiques; la revue critique de ces procédés a été présentée d'une façon magistrale par M. Carnot dans le rapport rédigé par ce savant à la demande de la *Commission des Méthodes d'essai des Matériaux de Construction* (1).

Plus récemment encore, M. A. Mignot a publié une étude très approfondie sur la même question. Il serait superflu d'y revenir. On se borne donc à décrire complètement un procédé rapide capable de donner en même temps des résultats exacts (2).

Dans les laboratoires des usines sidérurgiques le dosage du soufre est une opération courante que le chimiste doit effectuer sur les fontes, les fers et les aciers,

(1) Le rapport de M. Carnot a été reproduit dans les *Annales des Mines*. Tome VIII, livraisons d'octobre et novembre 1895.

(2) Le principe de ce procédé a fait l'objet d'une communication de M. Campredon à l'Académie des Sciences. (Séance du 13 mai 1895).

soit pour suivre et renseigner la fabrication, soit pour examiner les matières sur parc, soit pour contrôler les teneurs annoncées par les vendeurs dans les matières venues de l'extérieur.

C'est surtout dans de tels laboratoires qu'il faut concilier, dans la mesure du possible, l'exactitude et la rapidité. Il faut, dans bien des cas, que le chimiste puisse donner la teneur du soufre une heure après que l'échantillon lui a été remis.

Un tel *desideratum* exclura donc la plupart des méthodes gravimétriques et notamment celles au cours desquelles le soufre est oxydé directement à l'état d'acide sulfurique et précipité ensuite sous forme de sulfate de baryte qui est recueilli et pesé; de même qu'il éliminera les modes opératoires suivant lesquels le soufre est dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré qui passe à travers des solutions oxydantes où il est transformé en acide sulfurique et dosé comme ci-dessus.

Le chimiste devra choisir entre deux catégories de procédés :

1. *Les procédés par evolution* qui consistent à dissoudre les métaux dans les acides non oxydants, étendus d'eau, et à faire passer les gaz de l'attaque dans un tube de porcelaine chauffé au rouge où tous les composés gazeux sulfureux sont transformés en hydrogène sulfuré. (1) Ce dernier gaz est retenu par des dissolutions

(1) La transformation en hydrogène sulfuré de tous les composés gazeux sulfurés, qui se dégagent lors de l'attaque du métal par les acides élentus, par le chauffage au rouge,

convenables; il suffit ensuite de recueillir et de peser le précipité de sulfure ou de le titrer par la méthode sulphydrométrique.

2. Le procédé par *hydrogénation directe*, à haute température, du soufre que contient le métal. L'hydrogène sulfuré ainsi formé est retenu par des dissolutions métalliques convenables et pesé ou titré.

Les procédés de la première catégorie sont de beaucoup les plus simples et les plus rapides (1). De plus ils permettent d'éviter les arrêts dangereux que nécessitent l'enfournement et le défournement du métal, ainsi

que tous les autres inconvénients inhérents au procédé par hydrogénation.

Le reproche le plus généralement adressé aux procédés par évolution est le suivant : l'attaque du métal par les acides étendus n'est pas complète et tout le soufre ne se dégage pas.

A la suite de nombreux essais, l'auteur de cette communication a reconnu que les acides étendus (acide sulfurique à 1/3 et acide chlorhydrique à 1/2 agissant à l'ébullition dégagent, pratiquement, tout le soufre des produits sidérurgiques courants, ainsi que le prouvent

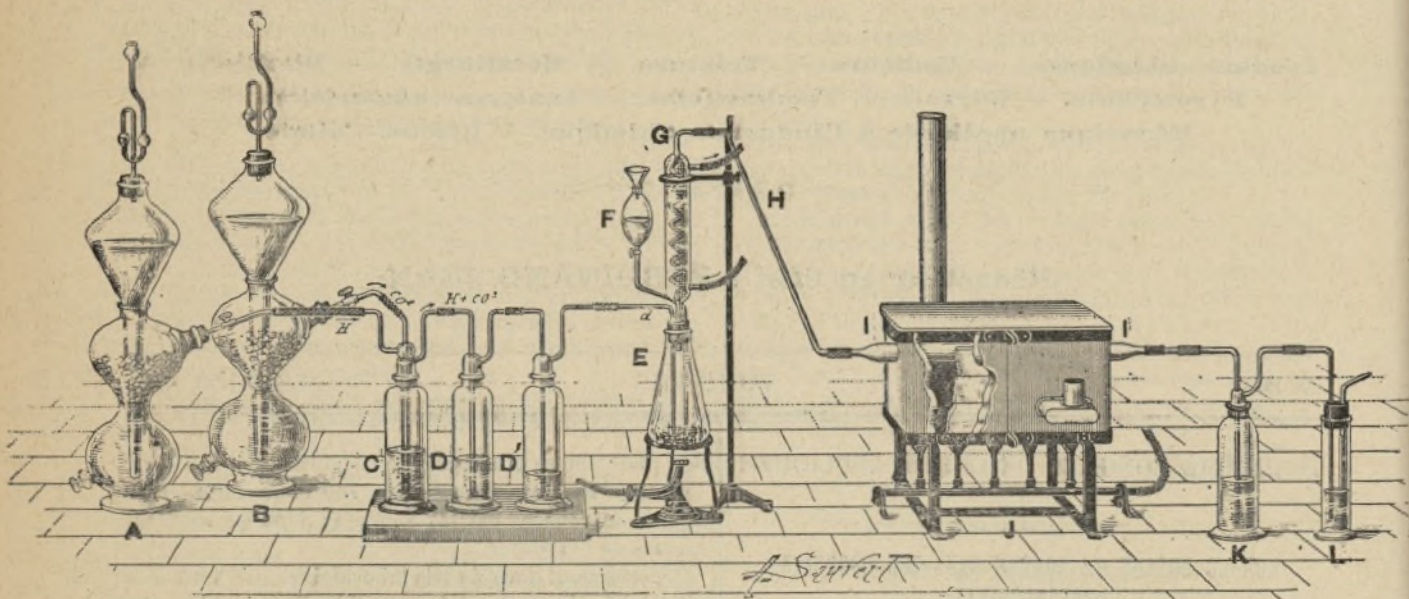


Fig. 1

les résultats comparatifs qui figurent à la fin de cette note.

Description du procédé employé

Principes : 1. Dégagement du soufre à l'état de composés gazeux par dissolution du métal au moyen de l'a-

en présence d'un excès d'hydrogène, a été signalée dès 1879 par M. Rollet dans le « Bulletin de la Société de l'Industrie minière ».

Le fait a été confirmé tout récemment par M. Francis C. Philipps dans une note, lue devant le « Franklin Institute » et reproduite par « Industries and Iron » les 3 et 10 janvier 1896. M. Philipps a reconnu que pendant l'attaque des fontes par les acides une partie du soufre se dégage sous forme de $(CH_3)_2S$ inoxydable par le brome et sans action sur les solutions métalliques, mais transformable en H_2S par chauffage avec un excès d'hydrogène. Depuis plusieurs années nous avons réalisé, de la façon suivante, la démonstration expérimentale de cette réaction : On attaque une fonte par l'acide étendu et on fait passer les gaz qui se dégagent dans 2 flacons laveurs contenant une dissolution d'acétate de plomb ; H_2S est retenu par le 1^{er} flacon, le 2^e sert de témoin. A la sortie du témoin les gaz passent dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et viennent barboter ensuite dans une solution d'acétate de plomb, où il se forme un précipité noir

acide chlorhydrique dilué additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique dilué aussi.

2. Passage des gaz, additionnés d'acide carbonique et d'hydrogène, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, suivant les indications de Rollet, pour transformer en hydrogène sulfuré les composés gazeux sulfurés qui se sont dégagés sous une autre forme.

3. Barbotage des gaz dans une liqueur légèrement

plus ou moins abondant de sulfure de plomb. (On peut remplacer la solution de plomb par un papier imprégné d'acétate de plomb; il brunit aussitôt).

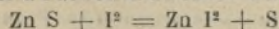
Donc, le chauffage des gaz, en présence d'un excès d' H a produit de l'hydrogène sulfuré avec le soufre existant dans les gaz sous forme $(CH_3)_2S$ sans action sur les sels de plomb. Tous les produits sidérurgiques essayés de cette façon nous ont donné un précipité de sulfure de plomb après chauffage des gaz privés de H_2S .

Par conséquent, les chimistes qui persistent à méconnaître la nécessité du chauffage obtiennent forcément des résultats trop faibles; l'écart n'est pas constant, il varie avec la nature du produit soumis à l'analyse.

(1) Ils permettent d'opérer sur des copeaux grossiers tels que les fournit la machine à percer, tandis que pour le procédé par hydrogénation il faut employer les limailles très fines passant au tamis n° 80.

acide d'acétate de zinc pour retenir l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc insoluble dans l'acide acétique faible.

4. Titration sulphydrométrique (1) du sulfure de zinc formé au moyen d'une liqueur type d'iode et d'une liqueur d'hyposulfite pour déterminer la quantité d'iode ajoutée en excès. La fin de la réaction est caractérisée par la disparition très nette de la coloration bleue de la solution en présence de l'amidon (ajouté comme indicateur) lorsqu'il ne reste plus d'iode libre. Le sulfure de zinc soumis à l'action d'un excès d'iode donne :



Description de l'Appareil : — Il comprend (fig. 1).

A. — Un appareil continu, système Kipp ou autre, pour produire l'hydrogène.

B. — Un appareil continu, système Kipp ou autre, pour produire l'acide carbonique.

C. — Un flacon de Durand à 3 tubulures contenant environ 150 cc. d'une dissolution à 2% de nitrate d'argent. L'hydrogène arrive par une tubulure, l'acide carbonique par la deuxième tubulure d'arrivée, et le mélange gazeux ($\text{H} + \text{CO}_2$) s'échappe par le tube de dégagement après avoir barboté dans le nitrate d'argent qui retient l'hydrogène sulfuré provenant de l'impureté du zinc ou du carbonate de chaux.

D. — Un flacon de Durand à 2 tubulures renfermant environ 100 cc. de solution de nitrate d'argent à 2 p. % pour retenir toute trace d'hydrogène sulfuré qui aurait échappé au premier passage.

D. — Un 3^e flacon de Durand à 2 tubulures contenant

environ 50 cc. d'eau distillée pour retenir toute trace de liqueur d'argent entraînée par le courant gazeux.

E. — Une fiole d'attaque, de forme conique, en verre de Bohême, de 500 cc. de capacité chauffée au moyen d'un brûleur Bunsen. Elle porte : d un tube adducteur plongeant jusqu'au fond de la fiole et amenant le mélange gazeux ($\text{H} + \text{CO}_2$).

F. — Un réservoir à robinet dont l'extrémité inférieure plonge jusque vers le centre de la fiole et qui se termine à l'extérieur par une boule à robinet, surmontée d'un petit entonnoir. Il est destiné à introduire l'acide dans la fiole d'attaque.

G. — Un réfrigérant à serpentín (système Allihn) en verre soudé destiné à condenser les vapeurs d'eau et d'acide entraînées et qui retombent de cette façon dans la fiole d'attaque. De sorte que l'on peut prolonger pendant longtemps l'ébullition dans la fiole d'attaque sans qu'il y ait d'évaporation.

Nota : Pour s'assurer que, dans ces conditions, les gaz n'entraînent pas de vapeurs d'acide chlorhydrique, on a fait barboter les gaz (à la fin d'une attaque) à leur sortie du réfrigérant, dans une solution de nitrate d'argent, il ne s'est pas formé du chlorure d'argent.

C. — Un support, à anneau coupé sur le côté, pour maintenir le réfrigérant.

H. — Un tube de communication reliant la partie supérieure du serpentín à l'extrémité antérieure du tube de porcelaine. Ce tube est en verre,

I. — Un tube de porcelaine émaillé intérieurement. C'est dans ce tube que sont chauffés les gaz pour assurer

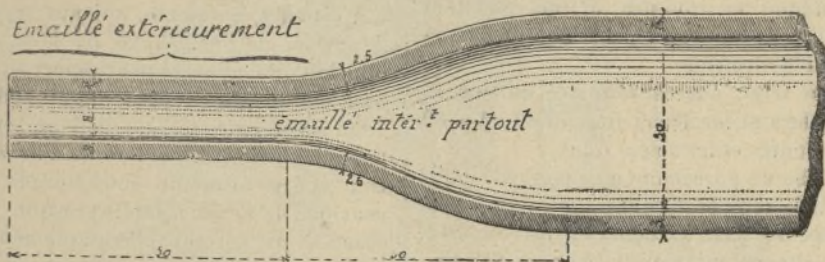


Fig. 2. — Tube de porcelaine à extrémités rétrécies (Détail). — Nota. : Diamètre intérieur du tube 24 mm.

la transformation en hydrogène sulfuré des composés sulfurés organiques.

Afin d'éviter l'emploi toujours ennuyeux des bouchons de liège ou de caoutchouc, nous avons fait fabriquer des tubes dont les extrémités sont rétrécies comme le montrent, les croquis (2) (figures 2 et 3).

De cette façon il est aisé de réunir le tube de porcelaine aux tubes de verre, soit en juxtaposant leurs extré-

mités (i) soit en faisant pénétrer le tube de verre dans celui de porcelaine (i). Fig. 4.

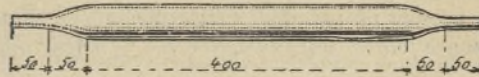


Fig. 3. — Tube de porcelaine à extrémités rétrécies (ensemble).

Le tube de porcelaine est revêtu extérieurement, sur la partie chauffée (longue de 30 centimètres environ) d'une chemise de terre réfractaire pétrie avec de l'amiant ou, mieux encore, entouré d'un morceau de toile d'amiant maintenu par une cordelette d'amiant. Ce revêtement prolonge de beaucoup la durée des tubes

(1) La méthode sulphydrométrique a été appliquée par M. Elliott au dosage du soufre dans les produits sidérurgiques en faisant passer directement les gaz sulfurés de l'attaque du métal dans une solution de soude caustique.

(2) On peut se procurer ces tubes spéciaux ainsi que l'appareil complet, à la Société Centrale de produits chimiques, 42, rue des Ecoles à Paris.

en les préservant des coups de feu et des refroidissements brusques. (1).

J. — Un fourneau à gaz ou à charbon de bois capable de chauffer le tube à la température du rouge-vif.

K. — Un flacon de Durand à 2 tubulures contenant 200 cc. de solution d'acétate de zinc destinée à retenir le soufre sous forme de sulfure de zinc.

L. — Une éprouvette témoin contenant environ 50 cc. de liqueur d'acétate de zinc. L'emploi de cette éprouvette est très important, car la colonne liquide qu'elle renferme fait contre-pression dans le flacon de Durand K, ce qui favorise l'absorption de l'hydrogène sulfuré par la liqueur de zinc; en outre, elle retient les traces de gaz sulfuré qui auraient pu échapper à la précipitation dans le flacon de Durand.



Fig. 4. — Assemblages.

complètement l'air de la fiole. On ouvre ensuite le robinet du réservoir pour faire tomber l'acide dans la fiole d'attaque.

On dissout le métal dans un mélange de :

60 cc, acide chlorhydrique à 1/3
30 cc, acide sulfurique à 1/5 (2)

On laisse l'attaque se produire à froid pendant quelques minutes, puis on commence à chauffer et on établit le courant d'hydrogène.

L'attaque est très vive; elle est terminée en 10 à 15 minutes pour les fers et les aciers durs et en 20 à 30 minutes pour les fontes et les aciers doux.

On chauffe le tube de porcelaine au rouge-vif. D'ailleurs l'intensité de la température entre le rouge-cerise et le rouge-orangé n'a pas d'influence sur les résultats.

Vers la fin de l'attaque on arrête le courant d'hydrogène et on force celui d'acide carbonique de façon à produire dans tout l'appareil une atmosphère d'acide carbonique pour éviter les explosions au moment de la mise en train d'une nouvelle opération.

L'attaque finie, on détache le flacon de Durand, où s'est produit un précipité blanc floconneux (dont l'abondance fournit une indication sur la teneur approxi-

Observation : Il est prudent de passer dans une solution bouillante de soude à 10 0/0 tous les tubes et bouchons de caoutchouc employés pour le montage de l'appareil. On peut aussi faire usage de bouchons non vulcanisés noirs ou rouges.

Mode opératoire : Quelle que soit la teneur présumée du métal en soufre (au-dessous de 0,5 0/0) opérer sur 5 grammes de métal. On a reconnu qu'il était nécessaire de prendre environ 5 gr. de métal afin de dégager pendant l'attaque un grand volume d'hydrogène pour que ce gaz soit en excès par rapport à l'acide carbonique.

L'appareil étant monté comme on l'a indiqué ci-dessus, on établit le courant d'acide carbonique. On introduit les 5 gr. de métal dans la fiole d'attaque et on fait passer l'acide carbonique pendant un instant pour chasser

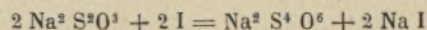
native de soufre) et l'éprouvette témoin dans laquelle on n'observe généralement aucun précipité appréciable. On verse le contenu de cette dernière dans le flacon de Durand. On retire et on lave la tubulure du flacon de Durand, et, sans filtration ni manipulation supplémentaire d'aucune sorte on procède au titrage du sulfure de zinc.

A cet effet, on ajoute, suivant la quantité apparente de sulfure de zinc, 10, 20 ou 30 cc. de liqueur d'iode (qui doit être en excès par rapport au sulfure de zinc) (1) avec une pipette jaugée à double trait.

On laisse agir pendant deux ou trois minutes en agitant quelquefois. Le sulfure de zinc floconneux est détruit et il se forme du soufre grenu qui reste en suspension; la liqueur paraît presque limpide quand la réaction est terminée. Pratiquement on saisit facilement ce point.

Avec une burette graduée on fait couler, dans le flacon de Durand, de l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que l'on arrive à une coloration jaune très clair. A ce moment il reste très peu d'iode libre. On ajoute alors 2 cc. de liqueur d'amidon et l'on obtient une coloration bleu-verdâtre très foncée, qui passe au bleu indigo et disparaît nettement par de nouvelles additions d'hyposulfite de soude.

L'hyposulfite de soude, au contact de l'iode, produit du tétrathionate de soude et de l'iodure de sodium.



La réaction est d'une sensibilité extrême; l'addition

(1) On reconnaît que la quantité de liqueur d'iode ajoutée est plus que suffisante à la coloration brune que conserve la liqueur quand tout le sulfure de zinc a été détruit.

(1) On peut aussi introduire le tube de porcelaine dans un tube de terre réfractaire qui forme enveloppe et évite les coups de feu.

(2) Nous avons reconnu que ce mélange d'acides étendus dissout rapidement et complètement les fontes, les fers et les aciers. De son côté, M. Mignot dans le travail déjà cité dit : On aura un dégagement complet du soufre si l'on attaque le métal par un mélange formé de 2 parties d'acide chlorhydrique étendu à 1/3 de son volume et une partie d'acide sulfurique à 1/6.

de 1/10 de cc. d'hyposulfite détermine très nettement la disparition d'une teinte bleu-foncé.

Nota: Avant chaque série de dosages on fait un essai à blanc sur 5 gr. d'un métal peu sulfureux; pendant ce temps le tube de porcelaine atteint la température du rouge-cerise et on s'assure du bon fonctionnement de l'appareil.

PRÉPARATION DES LIQUEURS: — 1. *Liqueur d'acétate de zinc*: — Dissoudre 25 gr. d'acétate de zinc cristallisé pur dans 1 litre d'eau. Ajouter 1 cc. acide acétique pour détruire le léger louche que présente parfois la solution d'acétate.

2. *Liqueur d'Iode*: Dissoudre 7 gr. 928 d'iode pur, au moyen de 25 gr. d'iodure de potassium pur, et d'une

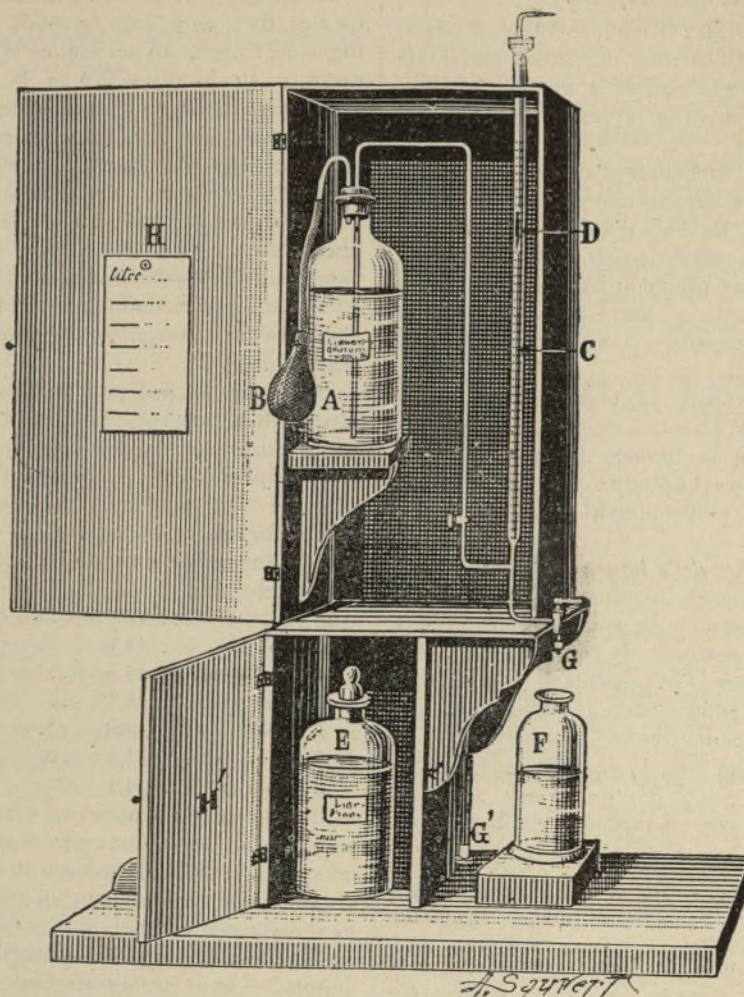


Fig. 5. — Nécessaire pour le titrage du sulfure de zinc.

Légende:

A. — Flacon renfermant la liqueur d'hyposulfite de soude
B. — Poire de caoutchouc pour refouler la liqueur d'hyposulfite de soude dans la burette graduée.

C. — Burette graduée, de 50 cc. par $\frac{1}{10}$ de cc.

D. — Flotteur Erdmann.

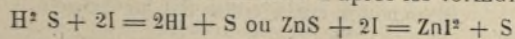
E. — Flacon en verre jaune contenant la liqueur d'iode.

F. — Flacon de Durand, dépourvu de sa tubulure, dans lequel on effectue le titrage du soufre.

GG'. — Bouchon et petit tube obturateur de la pointe de la burette.

III'. — Petit meuble en bois noirci dans lequel on renferme la burette et les flacons.

quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre. 1 cc. de cette liqueur contient une quantité d'iode correspondant à 0,001 de soufre. En effet d'après les formules:



32 de soufre correspondent à 253.70 d'iode

$$\text{Donc } \frac{32}{253.70} = \frac{1}{x} \text{ d'où } x = 7.928.$$

En sorte que, 7 g. 928 d'iode correspondent à 1 gr. de soufre. Donc 1 cc. de la liqueur d'iode correspond bien à 0,001 de soufre.

3. *Liquueur d'amidon* : On prend un gramme d'amidon de grain ou de fécule de pomme de terre que l'on met en bouillie claire, avec quelques centimètres cubes de solution aqueuse de soude caustique à 10 % dans un mortier de verre. On fait tomber cette bouillie dans un vase contenant 150 cc. d'eau bouillante. On agite, on filtre et on utilise la liqueur claire qui peut se conserver pendant deux ou trois jours.

4. *Liquueur d'hyposulfite* : Dissoudre 10 gr. d'hyposulfite de soude cristallisé pur, et 2 g. de carbonate d'ammoniaque, dans l'eau. Porter le volume à 1 litre. Il faut environ 15 cc de cette liqueur pour décolorer 10 cc. de liqueur d'iode.

Nota : On ajoute le carbonate d'ammoniaque pour accroître la stabilité de l'hyposulfite de soude.

Observation. — Les liqueurs d'iode et d'hyposulfite peuvent s'altérer au contact de l'air et de la lumière. Afin de conserver plus aisément ces liqueurs on les introduit dans des flacons de verre jaune qui peuvent eux-mêmes être renfermés dans un petit meuble de bois peint et verni en noir.

Ce petit meuble (voir fig. 5) comprend en même temps une burette graduée disposée de telle façon qu'elle est soustraite à la lumière lorsque les portes supérieures sont fermées. Le croquis que nous donnons de ce nécessaire est suffisamment clair pour éviter toute explication.

Détermination du titre de la liqueur d'hyposulfite. — Dans un flacon de Durand, dépourvu de sa tubulure, on verse 200 cc de liqueur de zinc acétique et une quantité exactement mesurée de liqueur d'iode, puis on décolore par addition d'hyposulfite de soude en se servant de l'empois d'amidon comme indicateur.

Supposons que pour détruire la coloration de 10 cc de liqueur d'iode, il ait fallu 15 cc de liqueur d'hyposulfite. On dira :

15 cc. Hyposulfite correspondent à 0,079 iode ou 0,010 soufre ;

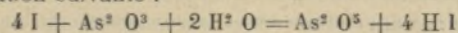
1 cc. Hyposulfite correspond à $\frac{0.001}{15} = 0.000666$ soufre

Le titre de l'hyposulfite est donc 0.0066. Ceci posé, si en opérant sur 5 gr. de métal, il a fallu, après avoir ajouté 10 cc. de liqueur d'iode, verser avec la burette 11 cc. de liqueur d'hyposulfite, on peut conclure qu'il y a une quantité d'iode correspond à $15 - 11 = 4$ cc. d'hyposulfite qui a réagi sur le sulfure de zinc.

On a donc $\frac{(15 - 11) 0.000666 \times 100}{5} = 0,053 \%$ de soufre.

En général, l'iode pur bi-sublimé suffit pour déterminer le titre de l'hyposulfite. On le considère comme chimiquement pur. Si l'on a le moindre doute sur la pureté de l'iode on peut la vérifier par rapport à une solution d'un corps fixe et inaltérable, tel que l'acide arsénieux.

L'iode agit sur l'acide arsénieux comme le montre l'équation suivante :



d'après laquelle on voit que 507,4 d'iode oxydent 198 d'acide arsénieux.

$$\text{Donc } \frac{507.4}{198} = \frac{7.928}{x} = 3 \text{ gr. } 093.$$

Si l'on dissout 3 gr. 093 d'acide arsénieux au moyen de 3 gr. de bi-carbonate de soude et si on parfait le volume à 1 litre, 10 cc. de cette liqueur correspondront à 10 cc. ou 0.079 de la liqueur d'iode. Ensuite, pour vérifier le titre de la liqueur d'iode, on versera 10 cc de liqueur d'arsenic, exactement mesurés, dans un flacon de Durand, on étendra à 200 cc. avec de l'eau, et après avoir ajouté 2 cc. de liqueur d'amidon, on fera couler de l'iode, au moyen d'une burette graduée, jusqu'à coloration bleue persistante. Si l'iode, employé était parfaitement pur il faudra exactement 10 cc. de liqueur, sinon l'on fera les corrections nécessaires et on tiendra compte pour fixer le titre de l'hyposulfite.

En prenant les précautions signalées ci-dessus et qui consistent à conserver la liqueur d'iode à l'abri de l'évaporation, dans un flacon en verre brun, cette solution se conserve très bien. Quant à la liqueur de l'hyposulfite son altération est très faible, ainsi que le montre l'exemple suivant.

Date du titrage Hyposulfite correspondant à 10 cc. d'Iode Titre

23 juillet 1893...	14,1cc	...	1 cc. = 0,000709 soufre
25 " " "	14,0	...	0,000714 "
26 " " "	14,1	...	0,000709 "
1 août " " "	14,1	...	0,000709 "
2 " " "	14,0	...	0,000714 "
3 " " "	14,0	...	0,000714 "
5 " " "	14,1	...	0,000709 "

Du reste la vérification du titre de l'hyposulfite est très facile et on la fait pour chaque série de dosages de soufre. Il suffit de prendre 10 cc. de liqueur d'iode, d'ajouter 200 cc. de liqueur d'acétate de zinc et 2 cc. de liqueur d'amidon et de faire couler dans ce mélange de l'hyposulfite jusqu'à décoloration.

Nota. — Dans les essais pour la détermination du titre de l'hyposulfite on a fait varier dans des limites très larges :

- a : la quantité de liqueur d'iode,
- b : la rapidité du titrage,
- c : la durée du séjour de l'iode au contact de l'air,
- d : la température (entre 17 et 30° C.),
- e : la quantité de liqueur de zinc acétique et son acidité,
- f : la proportion de liqueur d'amidon,
- g : le volume total du liquide.

On a constaté qu'on arrivait toujours au même titre.

Examen critique du procédé.

Nous laisserons de côté les considérations théoriques

et les nombreuses expériences préliminaires qui nous ont conduit à l'adoption du procédé tel qu'il a été décrit ci-dessus. Afin de vérifier l'exactitude des résultats qu'il fournit on a opéré par comparaison avec une série d'échantillons de produits sidérurgiques divers dont les teneurs de soufre varient de 0.023 à 0.467 0/0, ainsi que le montre le tableau ci-dessous qui présente, en outre, les teneurs des autres éléments principaux.

Tableau I présentant la composition des échantillons soumis aux essais comparatifs.

Corps dosés.	N° 1 Fonte fin. gr.	N° 2 Acier dur.	N° 3 Acier 1/2 dur.	N° 4 Fonte ord. gr.	N° 5 Fonte blanc.
Carbone combiné.	0,500	»	»	1,200	2,250
Carb. graphitique.	2,820	»	»	1,540	0,340
Carbone total....	3,320	0,680	0,270	2,740	2,560
Manganèse.....	2,260	0,470	0,550	0,430	0,400
Soufre.....	0,023	0,068	0,155	0,214	0,467
Silicium.....	2,240	0,452	0,023	0,830	0,480
Phosphore.....	0,061	0,073	0,412	0,380	0,060

Sur les perçures ou la poudre, aussi homogènes que possible, de ces cinq échantillons, on a dosé le soufre par les procédés différents décrits succinctement ci-dessous. Pour chaque dosage on a opéré sur 5 gr. de métal.

1. *Procédé Rollet Boussingault.* — Le métal est attaqué par le mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique étendus indiqué ci-dessus. Les gaz passent dans le tube de porcelaine chauffé au rouge et viennent barboter dans une dissolution de nitrate d'argent à 17 gr. par litre. Le précipité de sulfure est filtré, lavé à l'eau chlorhydrique (à 5 0/0), puis à l'ammoniaque (à 1/3) et enfin à l'eau distillée; il est ensuite grillé au moufle, et on pèse l'argent qui en résulte et dont le poids multiplié par 0,148 fournit le soufre correspondant.

Ce procédé donne généralement des chiffres trop élevés, car avec les produits contenant beaucoup de carbone combiné ou de phosphore et d'arsenic, il se forme de l'acétylure d'argent (1) et de l'argent métallique dont il n'est pas facile de débarrasser le sulfure; en sorte que par le grillage de ce sulfure impur on obtient un poids d'argent trop élevé et, par suite, une teneur de soufre trop forte.

2. *Procédé Rollet Campredon par titration du sulfure de zinc.* — C'est le nom que l'on a donné à la méthode décrite en détail ci-dessus.

3. *Procédé Rollet Campredon, en oxydant le sulfure de zinc,* précipitant par le chlorure de baryum et pesant

(1) Avec les fontes blanches manganésées et peu sulfureuses telles que les spiegels, ferromanganèses, etc., on obtient d'abondants précipités gris jaunâtres, insolubles dans l'ammoniaque; ils sont en majeure partie formés d'acétylure d'argent. Ils déflagrent violemment au feu. Traités par l'acide chlorhydrique chaud, ils dégagent du gaz acétylène qui forme un précipité rouge caractéristique d'acétylure de cuivre dans une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal.

le sulfate de baryte. Ce mode opératoire a pour effet de contrôler l'exactitude du titrage.

On opère exactement comme il a été indiqué jusqu'au moment où le sulfure de zinc est formé; mais au lieu de titrer ce dernier par l'iode, on l'oxyde en ajoutant dans le flacon de Durand 10 cc. d'acide acétique bromé (à 10 0/0 de brôme). Le sulfure est oxydé immédiatement. On transvase dans une fiole en forme de poire et on porte à l'ébullition pour chasser l'excès de brôme; puis, dans la liqueur bouillante, on ajoute un faible excès de chlorure de baryum, on laisse déposer et on recueille le sulfate de baryte dont le poids, multiplié par 0,1375, donne celui du soufre.

Nota. — On a fait, pour chaque série d'essais, un essai à blanc avec les réactifs employés et on a tenu compte du sulfate de baryte trouvé.

4. *Procédé par oxydation directe.* — Nous avons appliqué, en changeant seulement les réactifs oxydants employés pour l'attaque, le procédé décrit par M. Arnold dans son ouvrage: « Steel Works analysis » (1).

On prend 6 gr. de métal auxquels on mélange 1 gr. de chlorate de potasse pur et on attaque par 50 cc. d'acide azotique fort contenant 1 cc. de brôme; lorsque toute effervescence a cessé, on ajoute 30 cc. d'acide chlorhydrique. On évapore à sec, on reprend par 30 cc. d'acide chlorhydrique dont on chasse l'excès par évaporation. Ensuite on verse le tout dans un ballon jaugé de 60 cc. et, par filtration partielle, on prélève 30 cc. de liqueur représentant 5 gr. de métal. Dans la liqueur froide, on ajoute un léger excès de chlorure de baryum; on laisse déposer jusqu'au lendemain. Le précipité de sulfate de baryte est filtré, lavé à l'eau froide aiguisée d'acide chlorhydrique, calciné et pesé. On connaît ainsi le poids du soufre.

Cette méthode est longue et assez délicate. Elle exige de la part de l'opérateur beaucoup de soin et une certaine pratique; celle-ci, une fois acquise, on obtient des résultats concordants et très dignes de confiance, surtout pour les teneurs un peu élevées (2). Ce n'est évidemment pas une méthode que l'on puisse adopter pour le travail courant des laboratoires d'usines; mais elle peut et doit servir, suivant M. Arnold, de *méthode type* quand il s'agit d'apprécier la justesse des résultats fournis par d'autres modes opératoires. Tel est également l'avis de M. Mignot, qui dit, dans le travail déjà cité... « De toutes les méthodes que nous venons de décrire, celle qui doit servir de « criterium » est celle par oxydation directe et pesée du soufre à l'état de sulfate de baryte. »

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus en opérant comme il vient d'être expliqué.

(1) Steel Works Analysis, par M. Arnold, 1895. — Pages 96 à 100,

(2) Le sulfate de baryte pesé est bien blanc.

Tableau II montrant les teneurs de soufre obtenues dans les essais comparatifs.

Numéros et désignation de l'échantillon.	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
	Procédé Rollet Boussin- gault.	Procédé Rollet Campre- don tit ZnS.	Procédé Rollet Campre- don ox. ZnS.	Procédé par oxydation directe.
1. Fonte fine grise.	0,024%	0,023%	0,026%	0,026%
2. Acier dur.....	0,074	0,068	0,068	0,058
3. Acier 1/2 dur...	0,198 (1)	0,155	0,155	0,153
4. Fonte ord. grise.	0,213	0,214	0,215	0,219
5. Fonte blanche..	0,478	0,467	0,464	0,469

Observations diverses.

A. Discussion des résultats. — En prenant comme terme de comparaison les résultats obtenus par oxydation directe, en observant les précautions indiquées ci-dessus, on voit que :

1° Les chiffres fournis par le procédé Rollet Boussingault sont concordants dans deux cas et trop élevés dans trois. Il y a, notamment, une teneur très incertaine, c'est celle de l'acier demi-dur pour lequel on n'a pas réussi à obtenir de résultats satisfaisants par suite de la formation plus ou moins abondante d'acétylure d'argent ou d'argent métallique réduit ;

2° Les chiffres fournis par le procédé Rollet Campredon, en titrant le sulfure de zinc, ou en oxydant ce sulfure et pesant le sulfate de baryte qui résulte de l'addition du chlorure de baryum, concordent tous entre eux, ce qui prouve que le titrage est exact. De plus, quatre des résultats fournis par ces procédés concordent exactement avec ceux que donne l'oxydation directe. Un résultat est un peu plus fort. Nous attribuons à une circonstance fortuite cette faible différence qui ne s'est jamais reproduite pour d'autres échantillons.

B. Essais comparatifs. — M. A. Mignot, chef du Laboratoire des hauts fourneaux de Chasse, a bien voulu examiner les échantillons ci-dessus. Il a obtenu des résultats sensiblement concordants avec les nôtres, surtout en ce qui concerne les nos 2, 3 et 4.

C. Procédé par hydrogénation directe. — Il importe, pour employer ce procédé, que la matière soumise à l'analyse soit en poudre fine. Tel était le cas pour l'échantillon n° 5 (fonte blanche), sur lequel on a fait plusieurs essais en suivant exactement le mode opératoire indiqué par Rollet pour le dégagement du soufre et en

(1) Il a été fait six dosages Rollet Boussingault qui ont donné des chiffres discordants, variant de 0,180 à 0,234.

Nota : Pour tous les autres dosages, les chiffres indiqués ci-dessus sont les moyennes d'au moins trois résultats concordants. Nous considérons comme concordants :

a : pour les teneurs inférieures à 0,100, les résultats qui diffèrent de moins de 0,005 0/0 de soufre.

b : pour les teneurs supérieures à 0,100 les résultats qui diffèrent de moins de 0,010 0/0 de soufre.

recevant le gaz dans une solution d'acétate de zinc. Le sulfure a été titré par l'iode et on a trouvé :

Soufre = 0,459 p. 100.

D. Examen des résidus de l'attaque. — La concordance observée entre les résultats donnés par le procédé Rollet Campredon et par le procédé par oxydation directe montre que dans le premier procédé (par évolution), le soufre a été complètement dégagé du métal. Cependant, à titre de vérification, on a examiné les résidus de l'attaque. Ces résidus ont été recueillis sur un filtre, lavés, séchés et projetés dans un creuset de platine contenant 1 gr. d'un mélange à parties égales de carbonates de soude et de potasse et 3 gr. de nitre (1) pour oxyder le soufre restant, le graphite, etc. On a repris par l'acide chlorhydrique étendu, évaporé à sec en présence d'un excès d'acide chlorhydrique pour insolubiliser la silice présente. On a fait une nouvelle reprise par très peu d'acide chlorhydrique ; puis on étend avec de l'eau et on filtre. Dans la liqueur filtrée on ajoute un léger excès de chlorure de baryum et l'on fait bouillir, on recueille ensuite le sulfate de baryte sur un filtre.

Un essai à blanc a été fait, dans les mêmes conditions, pour s'assurer de la pureté des réactifs.

On a obtenu pour les résidus des cinq attaques :

Numéros de l'échantillon.	S 0/0 (rapporté au poids de métal attaqué).
1.....	0,002
2.....	0
3.....	0
4.....	0,013
5.....	0,003

En sorte que, sauf pour le n° 4, les résidus sont pratiquement exempts de soufre. Il importe de noter que les dosages ont été effectués sur des résidus provenant de la dissolution des métaux dans l'acide chlorhydrique aux 2/5 (2 d'acide pour 3 d'eau).

On a opéré ainsi pour éviter la présence de l'acide sulfurique dont l'élimination complète, par lavage, aurait été difficile. De cette façon, l'attaque du n° 4 n'a pas été aussi bien faite que si l'on avait employé le mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique. En effet, le dosage du soufre par dissolution avec l'acide chlorhydrique étendu a donné 0,208 p. 100 de soufre au lieu de la teneur 0,214 obtenue par l'emploi du mélange sulfoclorhydrique. On peut donc admettre que par la dissolution des produits sidérurgiques ordinaires, en opérant à l'ébullition et en condensant les vapeurs d'eau

(1) M. de Koning a bien voulu nous conseiller l'emploi du peroxyde de sodium, fondu dans un creuset d'argent, pour oxyder le soufre des résidus. Nous avons essayé ce procédé ; mais il laisse à désirer, car l'argent est attaqué et on le retrouve ensuite sous forme de chlorure qu'il faut séparer du sulfate de baryte. En outre, par suite de la chaleur intense dégagée au moment de l'oxydation du papier du filtre et du résidu graphitique, nous avons percé un creuset d'argent.

et d'acides de manière à maintenir constante la concentration des acides, le soufre est dégagé complètement sous forme de composé gazeux.

Conclusion.

Avec le procédé qui vient d'être décrit, on peut obtenir en 30 minutes environ, sans filtration et sans manipulations difficiles les teneurs de soufre, des produits sidérurgiques, avec une approximation de 0,003 0/0.

Si l'on considère que le soufre n'est pas toujours réparti d'une façon très régulière dans les diverses parties d'un même échantillon (1), on peut se contenter d'une telle approximation pour les analyses industrielles et même, le plus souvent, pour les recherches scientifiques.

LES COULEURS DIAMINES

Les couleurs diamines forment actuellement un des groupes les plus importants des couleurs azoïques; ce sont des matières colorantes bisazoïques dérivées des diamines.

On peut les diviser en quatre classes :

- 1^o Couleurs dérivées du diamido-stilbène ;
- 2^o — — de la benzidine ;
- 3^o — — de la tolidine ;
- 4^o — — d'amines diverses.

Ce fut une découverte de Böttiger, en 1883, qui amena une véritable révolution dans la teinture du coton.

Les matières colorantes d'alizarine ont trouvé une concurrence acharnée dans les nouvelles couleurs diamines, spécialement pour la teinture du coton, car on réalise actuellement dans la fabrication de ces couleurs diamines toutes les nuances, depuis le jaune pur jusqu'aux roses et aux bleus indigo.

Par l'accumulation des groupes azoïques et l'augmentation des poids moléculaires, on est arrivé à des nuances très foncées et même à de très beaux noirs, comme le prouvent les résultats obtenus à la Manufacture lyonnaise des matières colorantes.

Par suite des incessantes recherches auxquelles ont donné lieu les matières colorantes artificielles,

(1) Dans une gueuse de fonte, à 2 0/0 environ de manganèse, coulée en sable, on a dosé le soufre en diverses parties et on a trouvé :

	Soufre 0/0
Bas de la gueuse.....	0,062
Centre.....	0,089
Sommet.....	0,101

la série des couleurs diamines s'est augmentée d'une telle façon, qu'actuellement elle semble la plus importante.

L'emploi de ces matières colorantes est extrêmement facile, les couleurs diamines se dissolvant dans l'eau bouillante, qui doit être, autant que possible, non calcaire.

Le colorant se dissout généralement rapidement.

Nous empruntons au superbe volume que la Manufacture lyonnaise des matières colorantes vient de faire paraître, quelques généralités sur la teinture de la laine, du coton et de la soie à l'aide des couleurs diamines.

Teinture du coton.— On teint au bouillon avec addition de sels neutres, tels que sulfate de soude ou sel marin, avec ou sans addition de corps alcalins, tels que savon ou carbonate de soude. Ces derniers ralentissent l'absorption du colorant par la fibre.

On distingue trois méthodes de teinture :

- 1^o La teinture avec carbonate et sulfate de soude ou avec carbonate et sel marin ;
- 2^o — avec sulfate de soude ou sel marin seul ;
- 3^o — avec savon et sulfate de soude ou sel marin.

La concentration du bain joue un rôle important dans la teinture des couleurs diamines. Plus le bain est concentré, plus le coton absorbe de matière colorante.

Pour la teinture en nuances claires, il est bon d'employer des bains assez dilués, contrairement à ce qu'il faut faire pour les nuances foncées.

On ne doit, en aucun cas, dépasser 20 à 25 litres d'eau par kilogramme de coton.

Pour les nuances claires, on entre dans le bain de teinture à 30°-40° C. et on chauffe lentement à 50°-60° C.

Pour la teinture en nuances moyennes et foncées, on peut entrer à 50°-60° C. et on remonte au bouillon qu'on maintient pendant une heure.

Dans certains cas, pour les nuances foncées, il est bon de laisser refroidir le coton dans le bain. On teint pendant 1/2 heure au bouillon, on arrête la vapeur et on teint encore en laissant refroidir le bain.

On facilite l'épuisement du bain, soit en augmentant l'addition de sulfate de soude ou de sel marin, soit en travaillant avec la vapeur indirecte, soit en opérant en laissant refroidir le coton dans le bain, comme il est indiqué précédemment.

Les principales couleurs diamines sont les suivantes :

Nom commercial.	Espèce chimique.
Thioflavine..... L	(Trimethyldihydrothiotoluidine-sulfonate de soude).
Jaune diamine..... N	(Ethoxybenzidine acide salicylique phénétol).
Jaune d'or diamine....	(Naphthaline diazophénétol β disulfonate de soude).
Jaune solide diamine. A	
— B	
Orangé diamine..... G	
Ecarlate diamine.... B	
Rouge diamine..... NO	
Bordeaux diamine.... B	
Violet diamine..... N	(Benzidine acide γ amidonaphtolsulfonique).
Bleu diamine..... 3R	(Ethoxybenzidine acide α naph-tolsulfonique).
— BX	
— 2B	
— RW	
Bleu pur diamine... FF	
Bleu brillant diamine. G	
Vert diamine..... B	
Noir-bleu diamine.... E	(Ethoxybenzidine acide β naph-tol disulfonique γ amidonaphtol sulfonique).
Noir diamine..... RO	(Benzidine acide γ amidonaphtol sulfonique).
Noir oxydiamine..... N	
— GOOO	
Noir jais diamine... GG	
Brun pour coton ... AZ	
— N	
Brun diamine..... 3G	
— M	
Bronze diamine..... G	
Cachou diamine.	
Diaminogène extra.	
Noir jais diamine... RB	
Bleu diaminogène.. BB	
— B	
Bleu azodiamine.... R	
Vert diamine..... G	
Gris diamine..... G	
Rose diamine..... B	

On voit, d'après cette énumération, de quelle fertilité sont douées ces réactions à matières colorantes, et combien il est encore permis d'espérer en de nouvelles nuances.

Ce qui attire l'attention sur ces nouvelles cou-

leurs est, comme nous l'avons dit, leur facilité d'emploi et d'application.

Certaines de ces couleurs ont la propriété de se laisser diazoter et développer sur la fibre même. Cette opération extrêmement simple consiste en un passage en deux bains froids.

On teint avec un ou plusieurs des colorants diazotables (Noir diamine RO, BO, BH, noir jais diamine S, brun diamine V, cachou diamine, diaminogène B, extra, etc.), et on rince à l'eau froide, puis on diazote dans un bain refroidi, contenant du nitrate de soude et de l'acide chlorhydrique, pendant 10 à 15 minutes, puis on rince à l'eau acidulée chlorhydrique. Enfin, on développe en bain froid pendant 10 à 15 minutes, avec un des développateurs suivants : β naphtol, α naphtol, naphtylamine éther, amidodiphénylamine, métatoluy-lènediamine, résorcine, phénol, etc.

Ces colorants et ces développateurs peuvent se mélanger, se combiner de façon à obtenir des teintes variées et nuancées.

A côté du diazotage, on peut fixer certaines couleurs diamines par traitement de la fibre teinte avec des sels métalliques, tels que le sulfate de cuivre, le fluorure de chrome, les bichromates de potasse et de soude.

Certaines de ces matières colorantes, permettent même d'ajouter directement les sels de cuivre au bain de teinture, sans que la nuance en souffre.

Les couleurs diamines, s'emploient pour remonter des teintes de cachou naturel, elles permettent de teindre très facilement le coton en bourre ; ce dernier conserve sa souplesse et se laisse facilement filer.

Dans cette sorte de teinture, on peut, comme précédemment, teindre directement, ou diazoter et développer, fixer par des sels métalliques, etc.

Ces couleurs sont aussi d'un usage très commode dans la teinture des cannettes, bobines, des chaînes de coton, des écheveaux, dans l'impression, etc.

Teinture de la laine. — Dans la teinture de la laine, on emploie ces couleurs pour les laines à tricoter, la laine en bourre, les laines filées pour flanelles, les laines cardées et peignées, solides au foulon.

En général, on teint de la manière suivante :

Pour les nuances claires, avec

10 0/0 de sulfate de soude

ou avec 10 0/0 —

et 5 0/0 d'acétate d'ammoniaque.

Pour les nuances foncées, on commence avec
10 à 20 0/0 de sulfate de soude
1 à 2 0/0 d'acide acétique
et si le bain ne s'épuise pas assez, on ajoute encore
2 à 3 0/0 d'acide acétique.

Sauf quelques exceptions, on teint en *bain neutre* ou très faiblement acidulé par l'acide acétique. Pour les nuances délicates, il faut commencer à teindre sans acide, et n'ajouter ce dernier qu'à la fin.

On augmente beaucoup la résistance au foulon et à la lumière par un traitement aux sels métalliques dont nous avons parlé plus haut : sulfate de cuivre, fluorure de chrome, etc.

Les couleurs diamines donnent aussi de bons résultats dans la teinture des étoffes mi-laine, mi-coton.

Pour cela, on teint au bain neutre avec addition de 20 gr. de sulfate de soude calciné par litre.

Quand on a une eau calcaire, on ajoute 50 à 150 gr. de carbonate de soude calciné par 100 litres de bain.

Le bain ne doit pas contenir plus de 18 à 20 litres d'eau par kilogramme de tissu.

Pour la teinture, on entre dans le bain contenant le sulfate, le carbonate et le colorant. On chauffe et on porte au bouillon au bout de 1/2 heure à 3/4 d'heure, on maintient le bouillon peu de temps et on échantillonne.

Teinture des soie et coton. — La teinture se fait généralement sur la cuve à tourniquet, rarement sur le jigger.

On cherche à éviter le plus possible le sel marin et le sulfate de soude, pour conserver à la soie tout son brillant. On peut supprimer l'emploi de ces sels pour les nuances claires.

La Manufacture lyonnaise recommande les additions suivantes :

Pour nuances claires :
2 gr. de carbonate de soude
et 20 gr. de savon
10 gr. de phosphate de soude
ou 12 gr. de savon
pour 10 litres de bain.

Pour nuances moyennes et foncées :
2 gr. de carbonate de soude
12 à 20 gr. de savon
40 à 50 gr. de sel marin
8 gr. de phosphate de soude
ou 8 à 12 gr. de savon
40 à 50 gr. de sel marin
pour 10 litres de bain.

On obtient de bons résultats, en teignant pendant une demi-heure à 80°C, en arrêtant ensuite la vapeur et continuant à teindre pendant une demi-heure en laissant refroidir.

Teinture de la soie. — On teint, soit en sulfate de soude et acide acétique, soit en bain de savon acidulé à l'acide acétique.

Si, pendant la teinture, on voit que le colorant monte trop lentement, on ajoute en plusieurs fois un peu d'acide acétique. Pour avoir des teintes unies, il ne faut pas dépasser, au début, la température de 50°C, et on doit chauffer lentement au bouillon.

Les couleurs diamines peuvent se diviser en trois groupes, suivant leur affinité plus ou moins grande pour la soie.

La Manufacture lyonnaise, à laquelle nous empruntons ces renseignements, indique les quantités suivantes : pour les nuances claires, 5 0/0 de sulfate de soude ; pour les nuances foncées, 10 0/0 et des quantités croissantes de 1, 2, 4 ; 2, 5, 10 0/0 d'acide acétique, suivant les couleurs.

P. TRUCHOT.

LA COMPOSITION DES GOMMES DE BOIS

En Amérique en particulier, et en Allemagne, on apporte, en ce moment, beaucoup d'attention à la préparation de gommes extraites du bois ou de matières ligneuses semblables. On croit, et avec raison, que ces gommes pourront être facilement produites et vendues avec bénéfice et que leurs applications s'étendront aux différents arts et métiers qui emploient actuellement les autres gommes.

Tout récemment, les gommes obtenues à l'aide des épis de maïs, de l'écorce de bouleau et de plusieurs autres substances, ont été étudiées par G. W. Johnson (1).

1^o *Gomme de maïs* (épis). — Des épis de maïs ont été mis en digestion pendant 24 heures, en agitant fréquemment, dans un mélange de 1 vol. d'ammoniaque concentrée et de 7 vol. d'eau filtrée, lavés pour enlever l'excès d'ammoniaque et mis en digestion pendant 48 heures avec une solution de soude caustique à 7 0/0. L'extrait filtré fut mélangé avec deux fois son volume d'alcool à 93 0/0. Le précipité fut lavé jusqu'à neutralité et finale-

(1) Oil and Colourman).

ment traité avec de l'alcool absolu et de l'éther et séché sur l'acide sulfurique.

On obtint ainsi, environ 25 0/0 d'une matière blanche, facilement pulvérisable et qui répondait entièrement aux propriétés indiquées par Thomson, pour la gomme de bois. Elle ne bleuit pas par l'iode. Agitée avec de l'eau pure, à la température ordinaire, on obtient une solution à 0,14 0/0, complètement neutre. Par ébullition, avec de l'eau pendant six heures, on obtient une liqueur à 0,44 0/0 de substance dissoute, qui réduisait très légèrement la solution de Fehling.

La solution est neutre, ne donne aucun précipité avec l'acétate de plomb normal, mais un précipité lourd et floconneux avec le sous-acétate de plomb.

La moyenne de trois analyses a donné comme composition :

Carbone	39,09
Hydrogène . . .	6,73
Cendres	0,61
Humidité . . .	13,51

L'auteur admet la formule $C^5H^8O^4$ pour cette gomme.

On a obtenu par hydrolyse un sirop qui, après mélange avec un peu de xylose pure, s'est, en quelques jours, presque solidifié en une masse de cristaux qui, après lavage à l'alcool et dessiccation, fondaient à 153°C. Les épis de blé de l'Inde donnent de la xylane très pure $C^5H^8O^4$.

Gomme d'écorce de bouleau. — Les préparations ont été faites à l'air, du bouleau blanc ou gris américain (*Betula alba*). Elles diffèrent, comme composition, de la xylane des épis de maïs. L'analyse a donné comme formule $C^5H^8O^3$.

La gomme, après hydrolyse, a donné un sirop duquel on a pu séparer une très petite quantité de cristaux, qui ne paraissent augmenter par ensemencement avec des cristaux de xylose.

Gomme de l'ivoire végétal. — Selon Reiss, cette substance, qui est le fruit du *phytelephas*, rend environ 7,5 0/0 d'une gomme jaune brune, soluble dans l'eau, laévogyre et rapidement hydrolysée, en donnant de la mannite.

Reiss a aussi obtenu un autre hydrate de carbone, sous forme de poudre blanche, amorphe, odorante, se dissolvant partiellement dans l'eau, réduisant la solution de Fehling; celle-ci, nommée *seminine*, se transforme aussi en mannite par hydrolyse.

L'auteur a reçu une certaine quantité de débris

d'ivoire végétal qui avaient été employés comme nourriture pour le bétail, qui le mangeait avec plaisir.

Les débris furent soumis à une analyse semblable à celle des fourrages. On obtint les résultats suivants :

Eau, à 100°C.	18,78
Cendres	1,08
Matières grasses (extrait éthéré).	0,70
Azote	68,57

Ce produit fut traité par l'ammoniaque, comme il est dit plus haut, puis par une solution à 10 0/0 de potasse et le résidu insoluble avec une solution plus faible.

De chaque extrait, la gomme fut précipitée par l'alcool en deux fractions et les quatre préparations ainsi obtenues furent purifiées, et deux d'entre elles furent analysées, après dessiccation à l'air.

Les résultats pour la seconde fraction de la gomme de première extraction correspondent absolument avec la formule de la mannite $C^5H^{10}O^5$.

La première portion de la gomme contient environ 0,5 0/0 en moins de carbone.

P. TRUCHOT.

FABRICATION DU CIMENT

Nouveau four continu pour la fabrication du ciment.

On a introduit récemment dans les fabriques américaines de ciment l'emploi d'un four continu rotatif destiné à la cuisson du ciment et qui fournit, paraît-il, d'excellents résultats.

On emploie comme sole un cylindre métallique à revêtement réfractaire ayant 10 mètres de longueur et 1^m50 de diamètre intérieur libre, et dont la chemise porte 3 anneaux, les deux extrêmes servant à faire reposer le cylindre sur les galets de support et l'anneau intermédiaire étant utilisé pour lui imprimer un mouvement de rotation. Ce cylindre est légèrement incliné et son mouvement de rotation est très lent; les organes de transmission ont été calculés de telle façon qu'il accomplisse seulement une rotation complète par minute.

L'extrémité supérieure du four tournant est engagée dans la maçonnerie d'un carreau communiquant avec la cheminée; de même la partie inférieure est enserrée dans un massif en maçonnerie dans lequel se trouve engagé, également, un brûleur à pé-

troile. Ce brûleur reçoit le pétrole et l'injecte très violemment à l'intérieur du cylindre où il brûle en donnant une grande élévation de température. Un conduit, ménagé dans la maçonnerie, fait communiquer la partie inférieure du four tournant avec un second cylindre également rotatif et recevant son mouvement de la même transmission que le premier.

Après avoir mélangé dans les proportions vou-

lues les matières à traiter à l'aide du mélangeur disposé à la partie supérieure de l'installation, on pousse le mélange au moyen d'une vis d'Archimède, dans un conduit oblique qui le fait tomber à l'intérieur du four rotatif. Ce conduit étant placé au milieu du courant des gazs chauds se trouve maintenu constamment à une température assez élevée ; il permet, par conséquent, de réchauffer lentement,

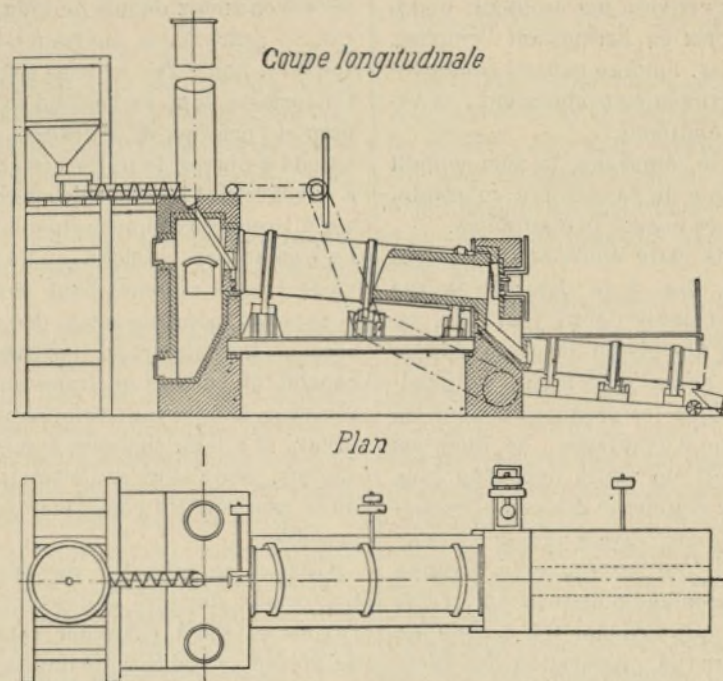


Fig. 1 et 2. — Four continu pour la fabrication du ciment (1).

avant leur introduction dans le four, les matières qui y circulent, de telle sorte qu'elles ne se trouvent pas saisies brusquement par la haute température de ce dernier, lorsqu'elles y sont introduites.

La matière en traitement circule lentement dans le cylindre de cuisson, par suite du mouvement de rotation dont il est animé ; elle avance ainsi peu à peu vers l'extrémité inférieure, en subissant l'action d'une température de plus en plus élevée, qui la transforme en ciment.

A sa sortie du cylindre de cuisson, le ciment tombe dans le conduit incliné dont nous avons parlé plus haut, qui l'amène dans le deuxième cylindre où le refroidissement s'opère sous l'action d'un courant d'air.

La matière en traitement doit séjourner environ une demi-heure dans le four de cuisson, qui peut ainsi produire de 20 à 30 tonnes de ciment par 24 heures.

(1) *Génie Civil*. — Janvier 1897.

REVUE DES SOCIÉTÉS SAVANTES

Note sur deux produits tinctoriaux provenant de l'Annam.

Présentée à la Société industrielle de Rouen
Par M. O. PIEQUET.

Malgré les progrès incessants réalisés dans l'industrie des matières colorantes artificielles, il est un certain nombre de produits tinctoriaux naturels qui semblent résister victorieusement à l'invasion des innombrables dérivés du goudron de houille. Parmi ces produits, on peut mettre au premier rang le cachou, l'indigo et le campêche.

La garance n'a pu être remplacée, dans la teinture du coton en rouge turc ou rouge d'Andrinople, dans la teinture de la laine en rouge militaire que par sa propre matière colorante, l'alizarine, obtenue synthétiquement.

La plupart des bois de teinture, l'orseille, le sa-

frantum, la cochenille, l'orcanette, etc., etc., ont, par contre, trouvé des succédanés dont la composition chimique n'a aucun rapport avec celle du colorant naturel correspondant.

Le synthèse de l'indigotine a été réalisée par le Prof. Dr A. Baeyer ; mais les procédés de fabrication actuels ne permettent pas de lutter, comme prix, avec l'indigo naturel. Il serait imprudent d'affirmer que l'on n'arrivera pas à obtenir un indigo artificiel à un prix en permettant l'emploi ; mais, même dans ce cas, l'indigo naturel conserverait une large place dans la consommation : sa valeur vénale serait seule atteinte.

En ce qui concerne le campêche, si l'on connaît la composition chimique de sa matière colorante, l'hématine, on en ignore encore la *constitution*.

Le cachou, qui dans cette étude nous intéresse plus particulièrement, doit à la diversité de ses propriétés la vogue constante dont il jouit. Si, en effet, nous comparons des fils ou des tissus teints, les uns en cachou, les autres en couleurs artificielles, nous constaterons que les premiers ont sur les seconds toute une série d'avantages : la fibre est mieux teintée et possède un reflet beaucoup plus profond ; son poids est augmenté dans une proportion sensible, la solidité aux divers agents est considérable, et enfin le fil, qui se trouve en quelque sorte tanné, devient lui-même plus résistant. C'est pour ce dernier motif que l'emploi du cachou ne fait que s'accroître dans la préparation des filets de pêche, des voiles de navires, des toiles de fil et de coton destinées à l'équipement militaire, etc.

Il y a lieu de remarquer ici que, pour les fournitures militaires, ainsi que pour un grand nombre d'articles d'exportation, lorsque l'on demande soit du bleu indigo, soit du cachou, le consommateur, que ce soit l'Etat ou l'indigène des colonies lointaines, ne se contente pas de la conformité de la nuance, fût-elle aussi parfaite que possible, il exige que la matière colorante désignée soit la base exclusive de la teinture, quelle que puisse être la solidité des produits d'une autre nature que l'on voudrait y substituer. Les diverses administrations ont des procédés fort simples, rendus publics et communiqués aux intéressés, qui leur permettent de constater si les conditions exigées ont été strictement observées.

Les exigences toutes particulières de la clientèle d'exportation, peu disposée à modifier ses habitudes, ont obligé les manufacturiers européens à s'enquérir des procédés de fabrication des tissus indigènes et à étudier les matières colorantes les

plus en faveur, de manière à pouvoir mettre sur le marché des étoffes dans le goût de chaque pays, mais offrant sur les tissus de fabrication locale l'avantage d'une meilleure exécution et surtout d'un prix moins élevé.

Les Anglais sont passés maîtres dans ces imitations et ces perfectionnements d'industries exotiques ; une simple énumération de celles qui prospèrent chez eux depuis de longues années dépasserait le cadre de ce modeste travail. Ils emploient souvent, pour des articles spéciaux, des matières tinctoriales dont ils cachent avec un soin jaloux le nom et l'origine, et n'hésitent pas, lorsque les résultats à obtenir leurs paraissent en valoir la peine, à envoyer des hommes du métier, chargés de puiser à la source même les meilleurs renseignements. La nombreuse clientèle qu'ils trouvent dans leur vaste empire colonial peut leur permettre des dépenses qui, pour beaucoup de producteurs français, seraient hors de proportion avec le but à atteindre ; cependant, depuis quelques années, les débouchés réservés à notre industrie étant devenus plus nombreux, il a fallu chercher à substituer aux produits anglais, jusqu'alors seuls sur les marchés, des produits pouvant les remplacer aussi exactement que possible.

C'est en cherchant à me procurer ces produits tinctoriaux destinés à des teintures spéciales que j'ai été amené à examiner ceux que j'ai l'honneur de présenter à la Société industrielle, et que je crois à peu près inconnus en France. Ces produits m'ont été envoyés par M. Fernand Manus, capitaine d'infanterie de marine, qui était alors commandant d'armes à Tourane (Annam).

Le premier de ces produits se présente, comme vous le voyez par l'échantillon que voici, sous la forme d'un tubercule pesant, à l'état frais, de 500 gr. à un kilog. Il portait, lorsque je l'ai reçu, quelques bourgeons comme une pomme de terre, et j'ai regretté de n'en pas avoir un assez grand nombre pour faire un essai de culture en en confiant quelques-uns à notre Jardin des Plantes. C'est le *Cù-nao* ou *Cù-nar* ; on l'emploie beaucoup dans le bas Tonkin, et particulièrement dans les provinces de Vinh et du Hatinh. La chair est à moitié ligneuse et ressemble quelque peu à de la betterave rouge desséchée. Le *Cù-nao* ne s'emploie qu'à l'état frais ; on le conserve en l'enfouissant dans la terre humide, afin qu'il ne se dessèche pas. J'ai pu constater, en effet, que le pouvoir colorant diminue notablement lorsque le produit a perdu son humidité naturelle.

Pour employer le *Cù-nao*, les Tonkinois l'épluchent, le coupent en lamelles et le pilent dans un mortier, en y ajoutant cinq à six fois son poids d'eau. Ils décantent le bain et y font tremper pendant 5 à 6 heures l'étoffe à teindre. Le tissu est ensuite étendu sur l'herbe et séché sans être retourné. La face ainsi exposée à l'air et à la lumière devient plus foncée que celle qui repose sur le sol, et devient l'endroit du tissu.

Pour augmenter le lustre de l'étoffe, ils la placent ensuite au-dessus du bain de teinture qu'ils font bouillir ; ils la disposent à cet effet sur une petite claie qui la sépare du liquide. On couvre le tout pendant l'opération qui n'est, en somme, qu'un vaporisation primitif.

On répète deux ou plusieurs fois la même série d'opérations suivant l'intensité de la nuance désirée.

On ajoute quelquefois au *Cù-nao* une substance gluante, provenant de Chine, et nommée *phen-den*. Les tissus ainsi traités que j'ai reçus de l'Annam ont l'endroit beaucoup plus foncé que l'envers et paraissent comme vernissés. Comme il est facile de le constater, la teinture est aussi mal unie que possible et le tissu paraît altéré dans sa solidité.

Parmi les échantillons que je mets sous vos yeux, il y a un tissu de soie teint par le même procédé. En outre des inconvénients signalés plus haut, il est à remarquer que le brillant de la soie est à peu près nul et n'est donné que par le vernissage.

Habituellement, nous cherchons, par la teinture et l'apprêt, à donner au coton l'aspect de la soie : il semble que les teinturiers annamites cherchent à obtenir le résultat contraire, ce qui est d'ailleurs beaucoup plus facile.

J'ai préparé à l'eau distillée un extrait de *cù-nao*, qui m'a donné les réactions suivantes :

Gélatine — Peu d'action.

Alun et acétate d'alumine — Précipité gélatineux brun clair.

Sels de fer — Précipité noir verdâtre.

Sulfate de fer — Précipité brun sépia.

Bichromate de potasse — Précipité brun jaunâtre foncé, faible à froid et abondant à chaud.

Acétate de plomb — Précipité volumineux brun clair.

Sels d'étain — Précipité chamois.

Acides dilués — Précipité jaune sale.

Alcalis — Coloration plus foncée.

Bichlorure de mercure — Précipité volumineux blanc sale.

Ferrocyanure — Peu d'action.

Ferricyanure — Coloration et précipité brun jaunâtre.

Nitrate d'argent — Précipité brun jaunâtre, noircissant rapidement.

Chlorure d'or — Coloration brun sépia.

Chlorure de chaux — Précipité brun foncé, jaunissant rapidement. A chaud, vire au jaune serin en se décolorant, puis, en refroidissant, la dissolution devient brun clair avec un très léger précipité.

En teinture et en impression, les meilleurs résultats sont obtenus en teignant ou imprimant d'abord la matière colorante (extrait aqueux), soit seule, soit avec addition d'alun ou d'acétate d'alumine, et fixant ensuite au bichromate. La couleur imprimée doit être vaporisée une heure. Elle est encrée et sans coulage.

L'autre produit tinctorial, dont j'ai à vous entretenir, est le *Cay-da* ou *Cay-ia*. C'est une écorce d'arbre que l'on vend en petits paquets de 12 à 15 centimètres de longueur, pesant 40 à 50 grammes, et attachés par deux ligatures d'herbe desséchée ; elle ressemble à une canelle grossière. Cette écorce provient du *bruguiera-gymnorhiza*.

Les Annamites pilent cette écorce pour la réduire en une poudre grossière qu'ils introduisent dans un sachet en toile claire qu'ils font bouillir dans l'eau, et préparent ainsi le bain de teinture. Le mode de teinture est le même que pour le *Cù-nao*, mais les deux faces du tissu sont pareilles. La couleur obtenue est d'un brun rougeâtre et est d'une grande solidité.

Elle a une certaine analogie avec le cachou ordinaire, mais les bruns sont beaucoup plus purs et plus brillants.

J'ai essayé ce produit en teinture et en impression. Il me paraît plus intéressant que le précédent.

L'extrait, à l'eau distillée, m'a donné les réactions suivantes (1) :

Gélatine — Précipité brunâtre volumineux.

Alun — Précipité brun clair.

Acétate d'alumine — Précipité plus abondant qu'avec l'alun.

Acétate de fer — Précipité gris verdâtre foncé.

Sulfate de fer — Précipité noir violacé.

Sulfate ferrique — Précipité noir intense.

(1) L'essai des réactions données par les matières colorantes avec les principaux sels métalliques employés dans la teinture a une grande importance ; il est le moyen le plus sûr et le plus rapide de juger des propriétés tinctoriales des produits, tout en n'exigeant qu'une faible quantité d'extrait. Les réactions sont les mêmes sur la fibre que dans le tube à essais.

Sulfate de cuivre — Précipité brun noirâtre.

Bichromate de potasse — Précipité brun rougeâtre foncé, lentement à froid et rapidement à chaud.

Acétate de plomb	{	Précipité volumineux blun clair rosé.
Acétate d'étain		
Chlorure stanneux		

Chlorure stannique	{	Précipité abricot.
Acide sulfurique dilué		
— chlorhydrique dilué		

— nitrique dilué	{	Coloration plus foncée.
Ammoniaque		

Soude caustique — Dépôt brun clair.

Ferrocyanure — Précipité brun clair.

Ferricyanure — Précipité brun abondante.

Bichlorure de mercure — Pas de précipité. A la longue, dépôt brun.

Nitrate d'argent — Précipité brun clair rougeâtre, noircissant rapidement.

Chlorure d'or — Précipité brun foncé.

Chlorure de chaux — Précipité brun vif foncé, jaunissant à chaud.

En résumé, je crois que le *Cay-da*, plutôt que le *Cá-nao*, pourrait trouver, dans la teinture en nuances solides, d'intéressantes applications; sans concurrencer précisément le cachou, avec lequel il paraît présenter cependant d'assez grandes analogies, il aurait son emploi indiqué dans les nuances où l'on recherche une certaine vivacité sans que, pour cela, la solidité soit amoindrie, comme cela se présente lorsque l'on remonte le cachou avec des couleurs d'aniline.

Je regrette que la faible quantité de matière première ne m'ait pas permis d'étendre davantage ces essais et d'étudier plus complètement les applications en teinture et en impression; mais, si superficiels qu'ils aient été, leur conclusion naturelle me paraît être qu'il serait à désirer que tous les produits de cette nature, provenant des colonies, fussent soumis par l'administration à des Sociétés comme la nôtre, où se trouvent les éléments nécessaires pour en apprécier la valeur, car plus nous pourrions tirer de nos colonies des matières nécessaires à notre industrie et plus nous aurons de chance de les remplacer par nos produits manufacturés.

Recherches concernant les réactions qui se produisent dans le traitement métallurgique de la blende.

Le *Bulletin de l'association belge des chimistes* publie toute une étude fort intéressante de Eug. Prost

du *laboratoire de chimie analytique de l'université de Liège* concernant les réactions qui se produisent entre les divers constituants dans le traitement métallurgique de la blende, en opérant à des températures déterminées, inférieures ou équivalentes à celles qui sont produites dans les fours utilisés dans la métallurgie du zinc.

Dans la plupart de ses essais l'auteur a fait usage d'un four Perrot, chauffé au gaz et muni d'un régulateur permettant d'obtenir pendant toute la durée d'un essai une température constante. Les essais ont été faits à la température d'environ 1075°, c'est-à-dire à un point peu élevé au dessus de celui qui est généralement admis pour la distillation du zinc et à une température comprise entre 1200° et 1250°.

La pression du gaz à utiliser pour obtenir ces températures a été évaluée à différentes reprises au moyen d'alliage d'or et de platine.

Pour quelques essais Prost a employé un fourneau en fonte chauffé au coke, pouvant perdre par rayonnement une assez forte quantité de chaleur et permettant d'atteindre une température sensiblement égale à celle qui règne dans les fours de réduction employés dans l'industrie, soit environ 1500°.

En effet il résulte de déterminations faites au moyen des alliages d'or et de platine que la température des fours de réduction des usines à zinc du bassin de Liège varie entre 1460 et 1535°.

Enfin, dans quelques cas, l'auteur s'est servi d'un four à vent en briques réfractaires et chauffé au coke. La température atteinte au moyen de cet appareil est d'environ 1550°.

Tous les essais ont été faits dans des creusets en terre réfractaire de mêmes dimensions et de même épaisseur de parois, de façon à rendre autant que possible les résultats comparables entre-eux. Des creusets identiques remplis de magnésie calcinée ont servi aux déterminations de température au moyen des alliages. La blende employée était de la blende spéculaire à peu près chimiquement pure; elle ne contenait en fait d'impuretés que des traces de fer. Quand à l'oxyde de zinc, il provenait du grillage de cette blende, et présentait par conséquent une grande pureté.

Comme réducteur, on a employé le charbon de bois finement pulvérisé.

Les mélanges des matières destinées aux essais ont été faits aussi intimes que possible.

Enfin, sauf dans quelques cas spéciaux, tous les essais ont eu une durée de six heures; le four à

gaz était toujours chauffé au moins une heure et demie avant l'introduction de l'essai, afin que la température fût la même pendant toute la durée de la chauffe. Les constituants de la blende grillée comprennent : 1) les corps oxydés, tels que les oxydes de zinc, de fer, etc. etc., et les combinaisons de l'oxyde de zinc avec les autres oxydes ; 2) les corps renfermant du soufre, tels que les sulfates de chaux de magnésie, de zinc et de plomb et le sulfure de zinc ; 3) les corps silicieux, tels que la silice, les silicates de plomb et de zinc.

Ceci posé, examinons quelles sont les réactions qui se produisent entre l'oxyde de zinc et ces différents corps en présence du charbon, et voyons jusqu'à quel point elles entravent la réduction du zinc.

Voici les résultats des essais effectués :

Tout d'abord les combinaisons que l'oxyde de zinc peut former pendant le grillage de la blende avec les autres oxydes libres ne sont pas sensiblement plus réfractaires à la réduction que l'oxyde de zinc libre ; il est même à remarquer que dans les essais effectués, les mélanges d'oxydes ont été soumis à une température dépassant d'environ 150° à 200°, la température à laquelle le minerai est généralement soumis dans les fours de grillage employés dans la métallurgie du zinc.

En ce qui concerne les réactions pouvant se produire en présence du charbon, entre l'oxyde de zinc et les constituants du minerai grillé renfermant du soufre, c'est-à-dire entre l'oxyde de zinc et les sulfates de chaux, de magnésie et de plomb, comme elles peuvent aboutir à la formation du sulfure de zinc, il était indispensable de rechercher au préalable quelle est la température minimale à laquelle le sulfure de zinc est lui-même réductible par le charbon.

Il fallait, en effet, pour les différents essais, rester dans les limites de température telle que l'on pût constater la présence du sulfure de zinc formé.

En outre, il était intéressant de rechercher quel est le degré de réductibilité de ce corps en fonction de la température, étant donnée l'opinion encore très accréditée que le zinc combiné au soufre doit être comme perdu.

Enfin il s'agissait de déterminer par quelques essais spéciaux l'action favorable pouvant exercer sur la réduction de la blende certains corps, notamment le fer et la chaux, mentionnés depuis longtemps comme agissant sur la blende pour en dégager le zinc.

Les essais ont montré que la température de 1200°

à 1250° convient parfaitement pour les recherches à faire concernant les réactions entre l'oxyde de zinc et les composés sulfatés de la blende grillée ; le sulfure de zinc qui pourra se former n'étant sensiblement réductible à cette température se trouvera aisément, et, d'autre part, on sait qu'à cette température aussi tout le zinc à l'état d'oxyde est volatilisé.

Une autre conclusion à tirer des résultats d'expériences c'est que le degré de chaleur atteint dans les fours à zinc employés par la métallurgie est suffisant pour permettre la décomposition par le charbon, du sulfure de zinc qui peut se former pendant les premières phases de la réduction. On sait depuis longtemps que le fer et la chaux agissent à haute température sur la blende pour en dégager le zinc avec formation correspondante de sulfure.

La chaux et surtout le fer accompagnant fréquemment le zinc dans la blende grillée, l'auteur a recherché leur action sur le sulfure de zinc en fonction de la température.

Il a constaté que la proportion de blende réduite par le fer avec formation correspondante de sulfure de fer, dépend, pour une température donnée, de la quantité relative de blende et de fer en présence. L'excès de fer doit être assez considérable pour que la réduction soit complète. Remarquons en passant que, dans la plupart des cas, l'oxyde de fer se trouve toujours en grand excès relativement au sulfure de zinc qui peut prendre naissance dans la charge des creusets des fours à zinc, et que la température de ces derniers est notablement supérieure à celle qui a été choisie pour les essais dont il vient d'être question. De plus, de même qu'avec le fer, la quantité de blende réduite par la chaux en présence de charbon dépend, pour une température donnée, des quantités relatives de blende et de chaux en présence. On remarquera que l'action décomposante de la chaux est notablement plus énergique que celle du fer.

Employée en quantité suffisante, la chaux provoque la décomposition totale de blende à la température relativement basse de la fusion de l'or.

Tout ceci se rapporte à la façon dont la blende est réduite par le charbon seul, et par l'action combinée du charbon avec le fer ou la chaux, c'est-à-dire avec des corps qui existent presque toujours en quantité notable dans la blende grillée (c'est le cas pour l'oxyde de fer) ou qui, comme la chaux, peuvent être ajoutés sans frais à la charge. — Voyons maintenant quelles sont les réactions qui peuvent aboutir à la production du sulfure de

zinc pendant les premiers temps de la réduction.

On sait que la blende grillée ne contient que peu ou pas de sulfure de zinc : celui-ci doit donc se produire par réaction de l'oxyde de zinc avec les composés sulfatés du minerai grillé, en tenant compte de l'action réductrice du charbon.

Le sulfate de zinc sous l'influence du charbon donne lieu aussi à la formation de sulfure. Toutefois au point de vue pratique, la chose n'a pas grande importance, les quantités de sulfate de zinc qui existe dans les minerais grillés étant en général extrêmement minime.

Examinons plus particulièrement les réactions qui peuvent se produire entre l'oxyde de zinc et les sulfates de calcium, de magnésium et de plomb, puis voyons jusqu'à quel point le soufre du charbon employé comme réducteur, intervient pour donner lieu à la formation du sulfure de zinc.

Il résulte des essais de l'auteur que le sulfure de calcium provenant de la réduction du sulfate d'après l'équation : $\text{CaSO}_4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$, ne cède pas de soufre à l'oxyde de zinc. Or, le sulfure de zinc n'est pas réductible par le charbon à la température à laquelle les essais ont été faits, on l'aurait retrouvé dans le résidu, s'il s'en était formé aux dépens du sulfure de calcium.

À la température de 1250° environ, le sulfure de calcium ne réagit pas avec l'oxyde de zinc et n'exerce, par conséquent, aucune action nuisible lorsque ces deux composés sont seuls en présence. Mais, la blende grillée renfermant généralement de l'oxyde de fer et du silicate de plomb, on peut se demander, si, sous l'action de ces composés, le sulfure de calcium n'entre pas en réaction, notamment pour se silicater en abandonnant du soufre qui pourrait se combiner à l'oxyde de zinc non encore réduit.

Il a été constaté expérimentalement qu'une notable partie du sulfure de calcium formé d'abord par réduction du sulfate est ultérieurement décomposée, probablement par le plomb provenant de la réduction du silicate ; qu'en outre le soufre abandonné par ce sulfure ne se porte pas sur le zinc en quantité sensible.

En résumé, le soufre qui existe à l'état de sulfate de chaux dans la blende grillée, ne semble pas exercer d'action nuisible sur la réduction de l'oxyde de zinc, en ce sens qu'il ne donne pas lieu à la formation de sulfure de zinc, même lorsque le sulfure de calcium produit aux dépens du sulfate se trouve en présence de substances telles que le fer, qui tendent à provoquer sa décomposition. Telle est du

moins la conclusion à tirer d'essais faits à la température d'environ 1200°. En admettant même que sous l'action d'une chaleur plus intense, la tendance à la formation du sulfure de zinc s'accroisse, l'obstacle apporté de ce chef à la réduction du minerai ne paraît pas devoir être bien grave, puisque, d'après ce qu'on a vu à propos de la réduction de la blende par le charbon, l'action décomposante de ce dernier sur le sulfure de zinc doit s'opposer à ce composé puisse prendre naissance.

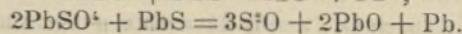
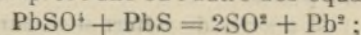
Passons à l'action du sulfate de magnésium sur l'oxyde de zinc en présence du charbon :

Le sulfate de magnésium agit tout autrement que le sulfate de chaux lorsqu'on le chauffe en présence d'oxyde de zinc et de charbon.

Tandis que le sulfate de chaux est réduit intégralement à l'état de sulfure CaS qui reste tel et ne réagit pas avec l'oxyde de zinc, le sulfate de magnésium est décomposé par le charbon, au moins en grande partie, en magnésium et acide sulfureux : une faible quantité seulement passe à l'état de sulfure de magnésium. L'acide sulfureux ou peut-être les produits qui peuvent résulter de sa décomposition à haute température par le charbon, réagissent avec l'oxyde de zinc pour produire finalement du sulfure de zinc.

Il est donc heureux, au point de vue de la métallurgie du zinc, que le sulfate de magnésium soit presque toujours en faible quantité dans les minerais grillés : la quantité de sulfure de zinc que ce composé peut contribuer à former pendant la réduction, n'est, en effet, pas négligeable.

Examinons maintenant l'action du sulfate de plomb sur l'oxyde de zinc en présence du charbon. La manière dont le sulfate réagit avec le charbon à haute température est, on le sait, assez complexe et variable suivant les conditions. Si le charbon est en excès et que la température soit portée rapidement au rouge intense, le sulfate est réduit à l'état de sulfure PbS ; si la chauffe est progressive, il se forme du sous-sulfure Pb_2S , avec dégagement d'acide sulfureux. Le sulfure qui a pu prendre naissance pendant les premiers temps de la réduction, peut à son tour réagir avec du sulfate non encore modifié, d'après l'une ou l'autre des équations :



Notons aussi que dans les essais effectués, l'oxygène de l'oxyde de zinc intervient dans la formation d'oxyde de carbone qui peut, lui aussi, réagir avec le sulfate de plomb pour donner du sulfure de plomb, de l'oxyde et du plomb métallique

et, par conséquent aussi, de l'acide sulfureux. En somme, la réduction du sulfate doit, au moins dans une certaine mesure, donner lieu, comme dans le cas du sulfate de magnésie, à un dégagement d'acide sulfureux. Il était donc à prévoir aussi qu'une partie du zinc serait fixée à l'état de sulfure et se trouverait comme tel dans le produit de la réduction. Ces prévisions ont été entièrement vérifiées expérimentalement.

Les essais relatifs à l'influence de la teneur en soufre et de la nature des cendres du charbon employé comme réducteur sur la formation de sulfure de zinc pendant la réduction de la blende montrent que plus les cendres d'un charbon sont riches en chaux, moins il y aura finalement de sulfure de zinc formé aux dépens du soufre du charbon, soit que ce soufre soit retenu par la chaux, ou que le sulfure de zinc qu'il aura contribué à former, soit décomposé par cette base.

Enfin l'étude de la réaction du charbon sur composés silicatés du zinc a montré que le zinc engagé dans des combinaisons silicatées multiples est plus difficilement réductible que lorsqu'il se trouve à l'état de silicate simple.

La facilité plus ou moins grande avec laquelle ce dernier est réduit, paraît dépendre de la température à laquelle il a pris naissance, et peut-être, par suite, de l'état physique sous lequel il se trouve. L'influence de cet état physique se manifeste probablement aussi dans la manière d'être du silicate double de zinc et de plomb. A la température relativement peu élevée de 1200° à 1500°, la réduction du silicate simple est déjà très accentuée ; elle est même pour ainsi dire complète dans le cas du produit préparé vers 1500°.

En somme, envisagés au point de vue du traitement métallurgique de la blende, les résultats de l'étude des réactions qui peuvent se produire entre les principaux constituants du minerai grillé en présence du charbon, permettent de conclure qu'il ne se forme, au cours de ces réactions, aucune combinaison dont le zinc ne puisse être extrait à la température de 1450° à 1500°, c'est-à-dire à la température à laquelle les fours actuels permettent d'atteindre.

Transformation des sulfocyanures provenant de la fabrication du gaz d'éclairage en ferrocyanures alcalins.

Par M. André DUBOSC. (Société Industrielle de Rouen).

La distillation du charbon de terre, en donnant naissance comme produit principal au gaz d'éclairage

engendre de multiples produits secondaires, coke, charbon de cornue, eaux ammoniacales, goudron, soufre, sulfo et ferrocyanures divers, dont la chimie a su tirer un parti tellement avantageux que le prix de revient du gaz d'éclairage est allé, chaque année s'abaissant.

Sans s'arrêter au goudron, au coke, au charbon de cornue et au soufre, examinons quelle peut être l'importance des sous-produits compris sous la classification générale de sulfo et de ferrocyanures. Provenant du soufre, de l'azote et du fer que contient à faible dose la houille, ils sont formés par la soudure de ces diverses molécules sous l'influence de la haute chaleur des cornues de distillation qui les jumelle en acides sulfo ou ferrocyanhydriques. En contact avec l'ammoniaque née en même temps qu'eux, ils s'unissent partiellement à lui pour former les ferrocyanures et les sulfocyanures d'ammonium que l'on retrouve dans les eaux ammoniacales du barillet et du jeu d'orgue ; une autre partie de ces acides est retenue par la matière des caisses d'épuration à l'état de ferro et sulfocyanure de calcium.

Jusqu'à présent, les matières d'épuration usées ont été exploitées seulement au point de vue de l'isolation de l'un de ces sous-produits, le ferrocyanure : ce procédé, créé par Gautier-Bouchard, a permis la fabrication, relativement à bas prix, des prussiates, et son emploi a fait presque complètement abandonner l'ancienne méthode de fabrication de ce produit par les matières animales azotées.

La masse d'épuration épuisée comprend, en dehors de la sciure de bois, de l'oxyde de fer et du sulfate de chaux qui la constituent originellement, du soufre, du bleu de Prusse, des sulfocyanures de calcium, d'ammonium et de fer, du ferrocyanure d'ammonium : les teneurs sont de 1 à 4 0/0 d'acide sulfocyanhydrique à l'état de sels de fer ou d'ammonium, et de 3 à 9 0/0 de ferrocyanure de potassium à l'état de combinaisons ferrocyanées diverses.

Les sulfocyanures sont solubles dans l'eau et une partie des ferrocyanures exige pour se dissoudre la présence d'alcalins. Dans la pratique, on lessive les matières épuisées par un lait de chaux, soit à froid, soit de préférence à chaud, car selon Kunheim, cette dernière façon de procéder est préférable, et si on opère en vase clos elle permet de récupérer la presque totalité de l' Az_2H^3 contenue dans la matière à l'état de combinaisons cyanées. Le mélange de chaux et de sulfate de soude recommandé par Esop donne également d'excellents résultats. Les eaux de lavage ainsi obtenues, contiennent, à l'état de combinaisons calciques ou sodiques, les acides ferro et

sulfocyanhydriques, obtenus dans la masse Laming épuisée.

Si, au lieu de ce mélange, on a employé la chaux pour l'épuration, un simple lessivage à l'eau chaude permettra d'en extraire, à l'état de combinaisons calciques, les acides ferro et sulfocyanhydriques.

Selon la richesse des matières qui leur ont donné naissance, ces lessives cyanées sont à richesses très variables, on peut les enrichir soit par lessivage méthodique, soit par concentration.

Jusqu'à présent, on n'avait guère attaché d'importance qu'à l'un de leurs éléments, le ferrocyanure de calcium, matière première des prussiates de potasse et de soude, et le sulfocyanure se trouvait presque complètement dédaigné.

L'isolation du ferrocyanure des eaux de lessivage a lieu par deux méthodes assez simples : 1° Par cristallisation, en concentrant jusqu'à ce point, entre 38° et 40° B^e, les eaux de lessivage : en tel cas le sulfocyanure de calcium reste tout entier dans les eaux mères ; 2° par précipitation en traitant les eaux de lessivage par un sel ferrique qui précipite la totalité du ferrocyanure contenu à l'état de bleu de prusse : avec un sulfate la chaux reste à l'état de sulfate dans le bleu, avec un chlorure elle demeure à l'état de chlorure de calcium dans les eaux mères. Le sulfocyanure se trouve en tel cas transformé en sulfocyanure de fer qui reste dans les eaux de filtration.

Ces eaux mères ou ces eaux de filtration sont en général considérées comme ayant une si minime valeur que l'on n'hésite pas à les jeter à l'égout : alors qu'elles contiennent, estimées en valeur, « prussiate de potasse, » plus de cent kilos au mètre cube.

Depuis quelques années cependant, certains produits à base d'acide sulfocyanhydrique sont entrés dans la pratique : les travaux de Gunsbourg, de Tcherniac et de Norton en ont montré l'intérêt.

Le sulfocyanure d'aluminium, par exemple, donne en teinture et en impression des rouges d'alizarines supérieurs à ceux obtenus avec l'acétate d'alumine ; le sulfocyanure de cuivre, le « *white paste* » des indienneurs anglais, peut à merveille se substituer au vanadium dans la production des noirs d'aniline, il remplace le phosphore dans la fabrication des allumettes et il donne, au lieu et place des sels de mercure, d'excellentes peintures sous-marines ; le sulfocyanure de potassium enfin remplace avantageusement en galvanoplastie et en photographie, bien qu'étant un sel sans danger, le plus vénéneux des sels, le cyanure de potassium.

Malheureusement, la méthode synthétique créée

par Tcherniac pour l'obtention de ces sulfocyanures ne donne ces produits qu'à un prix trop élevé pour en permettre l'emploi industriel, et les chimistes ont passé à côté d'une source abondante de ces matières sans s'en apercevoir. D'autre part, la consommation considérable faite en ces temps derniers de cyanure de potassium pour l'extraction de l'or des pyrites du Transvaal a fini par attirer l'attention sur les matières susceptibles de fournir à bas prix l'acide cyanhydrique ou ses composés. La synthèse du cyanure de potassium, faite l'an dernier à Nantes, par M. de Lambilly, marque le premier pas dans cette voie.

Il est possible, utilisant les sulfocyanures résiduels de la fabrication du gaz que l'industrie rejette aujourd'hui, d'en extraire l'acide cyanhydrique à l'état de ferrocyanures ou de cyanures.

Ces sulfocyanures se trouvent : 1° dans les eaux de lessivage de la masse d'épuration après qu'on en a extrait, soit par concentration, soit par précipitation, le ferrocyanure contenu ; 2° dans les eaux ammoniacales : diverses méthodes d'isolation à l'état de sulfocyanure de soude ou de potasse correspondent à ces différents états.

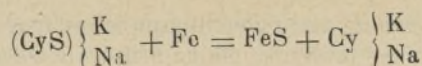
Eaux mères de ferrocyanure de calcium. — Ces eaux sont traitées par un sel de soude ou de potasse de façon à en précipiter la chaux. Après filtration, on les concentre jusqu'à prise en masse. Cette masse est pulvérisée pour être ensuite traitée en vue de production de ferrocyanure de sodium ou de potassium.

Eaux de filtration de bleu de Prusse. — Le sulfocyanure s'y trouve à l'état de combinaison ferrique : on précipite le fer par KO ou NaO et le liquide clair est concentré jusqu'à prise en masse. Le sulfocyanure alcalin obtenu est pulvérisé comme dans le cas précédent.

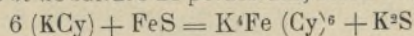
Eaux ammoniacales. — Le sulfocyanure d'Az₁ H³ qui s'y trouve est précipité par un proto-sel de cuivre insoluble (Cy S)₂ Cu², ce sulfocyanure est ensuite traité par NaO ou KO, le cuivre est précipité et les eaux de sulfocyanure alcalin obtenues sont concentrées comme précédemment.

La transformation des sulfocyanures alcalins que l'on vient d'obtenir en ferrocyanures de même base a été indiquée, dès 1881, par Tcherniac, elle résulte de la réaction suivante :

Lorsqu'on chauffe à 420° un sulfocyanure de sodium ou de potassium avec du fer finement divisé, le fer s'empare du soufre du sulfocyanure pour former du sulfure de fer en donnant naissance à du cyanure de sodium ou de potassium, selon l'équation.



Si l'on traite la masse ainsi obtenue par l'eau, il y aura formation de prussiate de soude ou de potasse et de sulfure de potassium, selon l'équation.



Toute cette transformation a été soigneusement étudiée par Tcherniac, qui a su la rendre industrielle.

Le sulfocyanure alcalin est mélangé à de la tournure de fonte pulvérisée et chauffé à 450° dans une étuve à double paroi: l'intervalle des parois est rempli de soufre que l'on porte à l'ébullition, ce qui permet d'obtenir la température constante de 430° nécessaire pour la bonne marche de l'opération. La masse fondue est ensuite traitée par l'eau et le ferrocyanure est isolé par cristallisation.

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

La fabrication des savons en Angleterre

L'Angleterre fabrique relativement peu de savons. Parmi les meilleures sortes se trouve le *Tallow curd soap* ou savon de suif qui se prépare de la façon suivante :

On prend 1,000 de suif qu'on fait saponifier dans une lessive à 15° B., on met au point et on ajoute les acides. Après cela on laisse bouillir jusqu'à ce que toute mousse soit disparue et que la pâte soit devenue claire. On laisse reposer pendant 3 ou 4 heures dans la cuve puis on coule la pâte dans des mises en fer et on laisse refroidir.

Si du suif impur est entré dans la composition du savon, on le place dans un nouveau bain, on laisse écouler la première lessive au moyen d'un robinet, on ajoute une nouvelle lessive à 2 ou 3° B. et on recommence les opérations précédentes. Puis on laisse couler la pâte dans les mises qu'on recouvre de sacs et de toiles. Ce savon peut s'employer non seulement comme savon de ménage, mais il peut servir de base pour la fabrication des savons de toilette (fancy soaps) qui sont achetés par les fabricants de savons de toilette et fondus pour une nouvelle transformation.

Le *savon jaune*, qui sert non seulement à la lessive, mais aussi comme base pour le savon de toilette est obtenu de la façon suivante.

On saponifie 1,000 kil. de suif dans une lessive moyenne à 15° B., on laisse bouillir de 3 à 4 heures et on ajoute les acides. Quand la lessive inférieure s'est déposée ou la laisse écouler, on ajoute 400 kil. de résine avec une lessive proportionnelle à 26 ou 28° B., on met au point et on laisse bouillir fortement. Quand la saponification de la résine est accomplie, on laisse clarifier. Après cette opération on éloigne le feu ou la vapeur, on couvre soigneu-

sement la cuve et on laisse reposer une nuit. Le lendemain on sépare la lessive inférieure, et on passe à l'eau chaude, comme cela se fait généralement en Allemagne. Ce savon est livré comme base aux fabricants de savons de toilette.

Cependant, quand il doit servir comme savon de ménage, on lui fait subir encore une autre opération qui consiste en une cuvée nouvelle, pendant qu'un appareil mu par la vapeur agite constamment le liquide. On ajoute encore de 10 à 15 0/0 d'eau et on l'incorpore au savon.

Procédé de désétamage

Pour enlever l'étain des rognures de fer-blanc, M. E. Kutzur dissout l'étain dans des bains alcalins caustiques avec le concours de l'électricité et déplace l'étain des solutions ainsi obtenues par voie chimique en régénérant les bains alcalins qu'on peut employer à de nouvelles opérations.

A cet effet, les produits à désétamer sont plongés dans un bain électrolytique dont ils forment l'anode. L'électrolyte est constitué par une lessive alcaline caustique. Lorsque le courant passe, il se forme de l'oxyde d'étain qui se dissout dans l'alcali et le métal (étain) se dépose en grande partie à la cathode. Toutefois 40 p. c. environ de l'étain restent dissous sous forme de tannate alcalin. Cette circonstance, ainsi que la formation du carbonate sous l'influence de l'air atmosphérique, rend peu à peu l'électrolyte incapable de dissoudre l'oxyde d'étain; celui-ci reste alors fixé à l'anode et la résistance du bain augmente considérablement. Il convient alors de remplacer ces bains épuisés par une lessive alcaline fraîche. Pour déplacer l'étain de l'électrolyte épuisé, on traite celui-ci par un courant de gaz carbonique; l'hydrate d'oxyde d'étain se dépose et la lessive carbonatisée se tactuflée au moyen de la chaux vive par les procédés connus.

Préservation du fer contre la rouille

M. Auguste Boucher préconise la méthode suivante pour la préservation du fer contre la rouille.

On fait dissoudre à froid 14 parties d'une résine (copal, colophane, etc.) dans 100 parties d'une soude caustique du poids spécifique 1,0439, et on mélange cette dissolution avec une autre dissolution alcaline de glutine (produit extrait des lessives sulfiteuses de la fabrication des pâtes de bois) dans la proportion de 3 à 7.

Cet enduit est alors appliqué sur la partie à protéger préalablement dérouillée et on laisse sécher. On applique alors sur cet enduit un vernis dont la composition est la suivante :

Huile de lin cuite avec protoxyde	
de manganèse.....	5,00 parties
Essence de térébenthine.....	2,25 —
Benzine.....	0,25 —

Nouveau procédé de gravure sur bois

Un journal de lithographie anglais vient de si-

gnaler un nouveau procédé de gravure sur bois qui ressemble beaucoup à la gravure à l'eau-forte.

On couvre le bois d'un vernis, puis on y dessine à la pointe le dessin à reproduire, on fait alors agir sur la planche un mélange composé de 4 parties d'acide sulfurique, 1 de bichromate de soude et 6 d'eau. On obtient ainsi l'empreinte.

Recherche des indols.

D'après la *Gazetta chimica italiana*, A. Angeli recherche les indols en fondant la substance à analyser dans un tube de verre avec de l'acide oxalique déshydraté.

Il y a d'abord production d'une coloration bleue, puis, en dissolvant dans de l'acide acétique, l'indol et ses homologues de la série grasse présentent une coloration rouge, tandis que l' α -phénylindol donne une coloration violette.

Les huiles grasses dans le baume de copahu.

Chemical News parle, d'après la *Pharmaceutische Zeitung für Russland*, de la recherche des huiles grasses dans le baume de copahu.

On prend de 20 à 30 gouttes du baume en question qu'on recouvre de 1 à 2 cmc. d'une solution de 1 partie de soude dans 5 parties d'alcool à 95°, on fait bouillir un moment, puis, après refroidissement, on y ajoute environ 2 fois le volume d'éther.

La mixture devient gélatineuse en présence d'une huile grasse.

Recherche de la vanilline dans les résines.

Le procédé de Dieterich est basé sur la solubilité à chaud de la vanilline dans de l'acide chlorhydrique à 42,5 0/0, sans qu'il y ait ensuite séparation à froid ou entraînement de résine dans la dissolution.

On épuise à deux reprises par 200 cmc. de l'acide chlorhydrique au titre indiqué, on opère au bain de vapeur et on filtre à chaud sur du charbon.

La recherche se fait ensuite colorimétriquement par l'acide pyrogallique, en appréciant les différentes nuances du rouge.

Séparation de la triméthylamine et de l'ammoniaque à l'état de sulfates.

Dans le *Journal of the American Chemical Society* Hermann Fleck opère ainsi qu'il suit la séparation de la triméthylamine d'avec l'ammoniaque.

Environ 30 gr. du mélange des chlorhydrates est épuisé à plusieurs reprises avec une quantité d'alcool correspondant à 5 à 6 fois le volume. Après distillation du dissolvant, on traite le résidu par un excès de soude caustique et l'on reçoit les gaz qui se dégagent dans une grande quantité d'eau. Cette solution aqueuse est saturée par l'acide sulfurique dilué, se servant du tournesol comme indicateur. Le liquide évaporé à sec est épuisé par un litre l'alcool absolu froid qui dissout le sulfate de triméthylamine en laissant le sulfate

d'ammoniaque insoluble. Il suffit alors d'évaporer la solution alcoolique pour obtenir le sulfate de triméthylamine.

Hermann Fleck croit avoir constaté par ce procédé une séparation absolue des deux corps.

Recherche de l'ozone en présence de l'eau oxygénée.

Engler et Wild étudient, dans les *Bulletins de la Société chimique de Berlin*, les modes de recherche de l'ozone dans l'air. Le papier imprégné de chlorure de manganèse qui brunit au contact de l'ozone, mais non à celui de l'eau oxygénée ou de l'acide azoteux, ne peut guère convenir pour la recherche de l'ozone dans l'air ou son peu de sensibilité. Le papier au thallium convient mieux, mais il faut donner la préférence au papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium.

Les auteurs ont essayé de séparer l'ozone de l'eau oxygénée en faisant passer sur de l'acide chromique qui retient l'eau oxygénée. Mais il n'est pas démontré que pour de faibles quantités d'ozone il est possible de le retrouver après l'absorption de l'eau oxygénée.

Recherche de l'acide picrique par le violet de méthyle.

Dans la *Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins* A. Snobode propose la réaction suivante pour reconnaître l'acide picrique.

En ajoutant une solution aqueuse et froide de bleu de méthyle à une solution également froide d'acide picrique, on obtient un précipité violet floconneux, soluble dans l'éther, le chloroforme et l'eau chaude avec coloration bleue ou nuancée, de vert. Par évaporation de la solution chloroformique on obtient un résidu violet. L'auteur utilise cette réaction pour la recherche de l'acide picrique dans les divers produits. En général, il suffit de les arroser de quelques gouttes d'alcool, puis d'y ajouter la solution de violet de méthyle qui en présence d'acide picrique donnera naissance à un précipité violet.

A mon avis cette réaction n'est pas bien caractéristique; ensuite on a beaucoup de réactions de l'acide picrique qui sont bien plus frappantes.

Dosage du cuivre par l'acide hypophosphoreux.

F. Mawron et W. Muthmann traitent dans la *Zeitschrift für anorganische Chemie*, du dosage du cuivre par l'acide hypophosphoreux.

Si l'on a affaire à une solution chlorhydrique on transforme tout d'abord en sulfate par évaporation avec de l'acide sulfurique, puis on dilue le liquide de telle sorte qu'il renferme environ 0 gr. 1 de cuivre pour 100 à 200 cmc. d'eau. On ajoute alors quelques cmc. d'une solution d'acide hypophosphoreux et on chauffe jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène provenant de la transformation en métal de l'hydrure de cuivre qui venait de se précipiter.

Le précipité de cuivre métallique ainsi formé et lavé successivement à l'eau bouillante, à l'alcool, puis à l'éther, séché à 100° et pesé.

Il paraîtrait que cette méthode donne de bons résultats.

Profitons de l'occasion pour rappeler qu'en présence du cuivre, le mercure peut se doser par l'acide phosphoreux, méthode indiquée par Rose et étudiée en détail par C. Von Uslar.

Le contrôle et l'appréciation du vinaigre de vin.

La *Revue internationale des falsifications* résume ainsi qu'il suit un rapport présenté par M. K. Farnsteiner à l'*Institut d'hygiène de la ville de Hambourg*. Dans ce rapport l'auteur tâche de donner une définition de ce qu'on entend par « vinaigre de vin ». La chose est considérée sous trois aspects.

1. Strictement le vinaigre de vin doit être fabriqué uniquement de vin ;

2. Une interprétation moins rigoureuse, exige que la matière première doit être additionnée avec au moins autant de vin, que l'odeur et le goût du vin employé dans ce but se manifestent perceptiblement.

3. L'interprétation (en tous cas erronée) de beaucoup de fabricants de vinaigre, qui désignent comme « vinaigre de vin » le produit coloré du caramel, contenant environ 6 0/0 d'acide acétique (par opposition au « vinaigre de bière », contenant 24 1/2 0/0 d'acide acétique) sans qu'il entre du vin dans cette préparation. En vertu de renseignements fournis par des fabricants réels de vinaigre de vin, l'auteur donne la définition suivante :

« Le vinaigre de vin est un produit provenant de la fermentation acétique et contenant au moins 20 0/0 en volume d'un vin dont la composition correspond aux prescriptions de la loi ».

Pour examiner l'influence de la fermentation acétique sur l'extrait et les cendres du vin, 13 échantillons du vin ont été soumis à la fermentation. La quantité de cendres avait subi à peine quelque changement; l'extrait avait diminué de 6. 2 à 16. 6 0/0. Dans la fabrication en gros cette diminution est pour le moins balancée par l'évaporation.

Les vinaigres, préparés pour l'oxydation directe de l'alcool dilué, sans emploi de vin, fournissent déjà un extrait d'environ 01 0/0. En admettant que l'extrait du vin s'élève pour le moins à 1.5 0/0, le vinaigre de vin qui correspond aux exigences, c'est-à-dire ayant une teneur d'au moins 20 0/0 de vin, doit contenir au moins 0. 1 + 0. 3, soit 0. 4 0/0 d'extrait (0 gr. 4 dans 100 cmc.).

Les cendres ne fournissent pas de donnée suffisante, vu qu'on ajoute parfois certains sels à la matière première pour le croisement de *Mycoderma aceti*. Il résulte de deux expériences que l'extrait n'est pas notablement diminué par l'emménagement dans des circonstances défavorables.

Falsification de pétrole.

D'après la même revue publiée à Amsterdam, voici un nouveau procédé auquel des raffineurs américains ont recours pour falsifier leurs produits :

Ce procédé consiste dans la préparation d'un mélange du « toss et bottom », c'est-à-dire la naphte et le dernier produit de distillation. Ces mélanges peuvent être composés de manière qu'ils aient le même point de polarisation que les meilleures huiles destinées à l'éclairage et comme ils ont le même poids spécifique et le même point d'ébullition que ces dernières, on ne pourra déceler la falsification que par une recherche minutieuse.

Pour déceler la fraude, on se sert de l'épreuve de solidification; les matières solides sont ainsi séparées, ce qui permet un examen exact du pétrole.

Le meilleur moyen d'effectuer cette épreuve est de se servir de deux cylindres d'étain concentriques qui contiennent un mélange de glace et de sel. On plonge dans ces cylindres un tube de verre contenant le pétrole; puis on introduit un thermomètre dans le tube. Selon l'exigence du cas, le pétrole ne doit pas se solidifier à une température plus haute ou plus basse, c'est-à-dire qu'il doit rester limpide.

Dosage des acides gras par saponification à la glycérine sodée.

La *Chemiker-Zeitung* parle de la méthode de Leffmann-Bream de détermination des acides gras volatils qui consiste en une saponification à la glycérine sodée. Cette saponification est fort rapide et dure à peine 4 minutes, aussi cette méthode commence à devenir d'un usage assez courant dans les établissements où se fait le dosage du lait.

Dosage du phénol dans les savons et dans les substances employées comme antiseptiques.

La *Zeitschrift für analytische Chemie* publie un travail de H. Fresenius et de Makin concernant le dosage du phénol dans les savons et dans les produits antiseptiques. Suivant les auteurs c'est la méthode de Lowe qui est la plus convenable.

La dissolution dans l'eau chaude d'une quantité pesée de savon et traitée à un excès d'acide chlorhydrique. Dans le liquide séparé des acides gras on dose le phénol soit pondéralement à l'état de phénol tribromé soit même volumétriquement.

En général la détermination du phénol pourra être fort rapide en traitant la substance à examiner avec quantité suffisante d'acide sulfurique ou chlorhydrique et en soumettant à la distillation, le phénol étant aisément entraîné par la vapeur d'eau, tandis que la quantité d'acides gras entraînés est insignifiante.

Dosage de l'indigotine dans l'indigo.

Gerland décrit dans *The Journal of the Society of Chemical Industry* deux procédés pour doser l'indigotine dans l'indigo, procédés qu'il croit su-

périeurs à ceux employés jusqu'à présent, en particulier à celui qui consiste à réduire l'indigotine et à obtenir ainsi une matière soluble.

L'un de ces procédés est basé sur l'épuisement à chaud par le nitrobenzène, l'indigotine obtenue étant tirée par la méthode à l'hydrosulfite.

L'autre méthode consiste à traiter l'indigo avec de l'acide sulfurique à 1.67 de densité, en ayant soin de ne pas avoir d'acide à densité supérieure, de ne pas chauffer au-delà de 80° pour éviter la formation d'acidesulfindigotique.

En ajoutant alors de 2 à 3 fois le volume d'eau on peut recueillir l'acide monosulfonique sur un filtre, alors que l'indigotine passe en solution.

Conservation des pommes de terre.

The Journal of the Society of Chemical Industry résume ainsi qu'il suit une étude de Paulsen concernant la conservation des pommes de terre.

Au bout d'un certain temps, la nature des composés de la pomme de terre peut se modifier de trois façons différentes ; Il peut y avoir :

1) Formation de sucre par l'action d'un ferment sur l'amidon.

2) Destruction de sucre par oxydation.

3) Retransformation du sucre en amidon.

La destruction du sucre s'accélère avec l'accroissement de température, la formation du sucre et la retransformation en amidon se neutralisent aux températures comprises entre 6° et 20°.

L'auteur en tire différentes conclusions pour l'emmagasinage des pommes de terre.

La chlorophylle envisagée comme dérivé du pyrrol

Les *Bulletins de la Société chimique de Berlin* contiennent une étude de Schunck et Morchlenki sur la constitution de la chlorophylle. Les auteurs pensent pouvoir considérer cette substance comme un dérivé du pyrrol, de plus ils constatent qu'il y a beaucoup de ressemblance entre la matière colorante du sang et de la chlorophylle, constatation qui n'a d'ailleurs rien d'inattendu.

Dans ce genre de recherches on est arrivé parfois à détruire les théories et les conclusions de ses prédécesseurs, c'est ainsi que les auteurs ont montré l'inexactitude des recherches de Hoppe-Seyler, mais il se peut qu'ils trouvent un jour leurs contradicteurs.

Réaction des anhydrides d'acides avec l'azoture de magnésium

Emmerlinh traite dans les *bulletins de la Société chimique de Berlin* de la réaction énergique produite par les anhydrides d'acides au contact de l'azoture de magnésium. Le fait est intéressant alors qu'il a été constaté que l'azoture de magnésium qui est très attaqué par l'eau qui ne réagit ni avec l'alcool, ni avec l'iode d'éthyle, ni avec les chlorures d'acides organiques ou les acides en question, pour peu que ces corps ne renferment pas d'eau. L'azoture de magnésium donne avec l'anhydride

acétique de l'acétonitrile et avec l'anhydride benzoïque du benzonitrile. Toutefois les rendements laissent à désirer,

La solution acétique du vanadate d'ammoniaque comme réactif d'alcaloïdes.

On a signalé récemment comme réactif d'alcaloïdes le vanadate d'ammoniaque en solution acétique diluée. Ce réactif produit en effet des précipités plus ou moins caractéristiques dans des solutions même fort diluées.

La *Deutsche Chemiker-Zeitung* parle d'après la *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland* des essais de Adam Jaworowski qui a constaté qu'une addition de sels cuivriques augmente encore la sensibilité du réactif.

L'auteur dissout à chaud 0 gr. 3 de vanadate d'ammoniaque dans 10 cmc. d'eau distillée, après refroidissement, il y mélange 10 cmc. d'une solution renfermant également 0 gr. 3 de sulfate de cuivre cristallisé. Il y ajoute ensuite une dizaine de gouttes d'acide acétique concentré en quantité suffisante pour redissoudre le précipité de vanadate de cuivre formé. Le liquide verdâtre donne avec les solutions des divers alcaloïdes des précipités qui se produisent plus ou moins facilement suivant l'alcaloïde.

C'est ainsi que l'aconitine et la nicotine réagissent jusqu'à une dilution de 0,005 0/0, tandis que la morphine n'agit qu'à partir de 0,1 0/0 l'atropine à partir de 0,5 0/0 et la codéine à partir de 0,8 0/0. Bien entendu les précipités ou les troubles se produisent d'autant plus lentement que les solutions d'alcaloïdes, sont plus diluées.

EUG. ACKERMANN.

BIBLIOGRAPHIE

Les succédanés du chiffon, par V. URBAIN.

Depuis cinquante ans la consommation du papier a pris une telle extension que l'industrie a dû avoir recours à certains végétaux pour remplacer tout ou partie du chiffon dans la pâte à papier.

La paille, l'alfa, et le bois de certains arbres sont devenus les matières premières les plus importantes de la fabrication du papier ; c'est à leur étude et à leur traitement industriel qu'est consacrée le nouveau volume que vient de publier l'Encyclopédie Léauté.

L'auteur M. V. Urbain, ingénieur des arts et manufactures, répétiteur à l'Ecole Centrale, a traité son sujet avec toute la compétence désirable, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel ; son livre sera consulté avec intérêt par le chimiste et par l'industriel qui y trouvera une foule de renseignements techniques.

De tous les succédanés du chiffon, la pâte de bois est

de beaucoup le plus important ; mais comme la consommation du papier croît d'une façon continue et qu'elle a atteint en 1895 dans le monde entier 1.500.000.000 de kilogrammes, la nécessité d'avoir recours à d'autres végétaux à bon marché et à croissance rapide, comme l'alfa, l'aloès, l'ortie, etc., ne tardera pas à s'imposer et il serait dès à présent très intéressant de rechercher des procédés de traitement économique applicables sur les lieux de production, afin d'éviter les frais de transport d'une marchandise dont le poids mort peut s'élever à 50 0/0.

« Pendant le cours de l'année 1895, écrit M. V. Urbain, on a constaté que la France et l'Angleterre avaient « manufacturé plus de 400.000 tonnes de pâte chimique, « avec des bois importés de Suède et de Norvège.

« Ce chiffre doit attirer l'attention des économistes, « car il représente le rendement en cellulose de pins ou « sapins, âgés de trente ans au moins.

« Un pin de 35 à 40 ans de belle venue ne cube pas « plus d'un mètre cube, lorsqu'il aura été ébranché, « écorcé, etc., il ne pourra donc former plus de 150 kg. « de pâte mécanique, propre à la papeterie.

« Il en résulte que le *Petit Journal* n'absorbe pas, pour « chacun de ses numéros, moins de cent vingt-cinq beaux « arbres, en attribuant à son papier, moitié pâte de bois « chimique et moitié pâte de bois mécanique.

« A ce compte, il ne faudrait guère plus d'un demi- « siècle pour dépeupler nos forêts d'Europe. »

C'est donc à juste raison que M. V. Urbain appelle l'attention dans l'utilisation des végétaux à croissance rapide qui sont si abondants en Algérie et en Tunisie.

F. J.

Le Pain et la Panification, chimie et technologie de la boulangerie et de la meunerie, par L. BOUTROUX, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon. 1 volume in-16 de 358 pages, avec 57 figures, cartonné 5 fr.

Cet ouvrage s'adresse aux industriels qui s'occupent de la fabrication du pain au point de vue pratique, il expose les principes qui permettront de se rendre compte des raisons de toutes les opérations usitées et peut-être leur suggéreront des perfectionnements.

Dans une première partie, M. BOUTROUX étudie la farine : composition du grain de blé, opérations de la mouture et comparaison des divers procédés de broyage, composition de la farine du blé et des autres céréales.

La seconde partie, qui est la partie principale, est consacrée à la transformation de la farine en pain. Après une étude théorique de la fermentation panitaire, toutes les opérations pratiques de la panification usuelle sont décrites succinctement, et expliquées scientifiquement. M. BOUTROUX passe ensuite en revue les divers procédés de panification employés en France ou à l'étranger.

Revue scientifique. — N° 1. — Translation des cendres de Pasteur, discours de MM. Rambaud, Baudin, Legouvé, Perrot et Duclaux ; Les médecins experts et

les erreurs judiciaires, par M. A. Lacassagne ; Les jardins botaniques, par M. L. Beittou ; Projet d'extension du système décimal aux mesures du temps et des angles par M. J. de Pey Pailhate, etc.

N° 2. — Science pure et science appliquée, par M. Ch. Lauth. — La prophylaxie de la tuberculose bovine, d'après les travaux de M. Nocard. — Les idées sur la mort, par M. A. Scott. — Informations, chronique, etc.

N° 3. — Les explorations arctiques en 1896, par M. Ch. Rubot. — Les rayons cathodiques et les rayons Röntgen, par M. H. Poincaré. — La moralité chez le singe, par M. Eugène Mouton. — Chronique, etc.

N° 4. — La natalité en France, par M. E. Levasseur. — La mort, sa conception physiologique et morale, chez P.-J. Proudhon, par M. D. de Paepe. — La mission hydrographique du Niger, par M. Hourst. — La contagion par les insectes. — Chronique, etc.

N° 5. — La peste, par M. J. Héricourt. — Aristide Verneuil, par M. P. Reclus. — La machine à vapeur en 1728, d'après Montesquieu, par M. Fournier de Flaix. — Informations, chronique, etc.

Revue générale des sciences pures et appliquées en 1897. — N° 1. — Les provinces botaniques de la fin des temps primaires, par M. R. Geiller. — L'état actuel des théories de la trempe de l'acier, par M. H. Le Chatelier. — Les travaux du 3^e congrès international de psychologie, par M. le Dr Pierre Janet. — L'électricité à l'exposition de Genève, par M. A. Boissonnas. — Chronique, bibliographie, etc.

L'hygiène moderne, journal mensuel. — Abonnement : 3 fr. par an, 7, rue Corneille. — N° de janvier : Vin rouge et vin blanc (Dr Carles) ; L'hygiène de l'alimentation (Ch. Franche) ; Chauffage et ventilation des édifices publics (Wolff) ; Recherche de l'adultération des poivres par la manigette (Ruffin) ; Collage de la bière par le bisulfite de chaux (Manouvriez) ; Le contrôle chimique permanent des denrées alimentaires.

OFFRES D'EMPLOIS

Industrie Chimique de la région du Nord, demande un chef de fabrication ayant quelques connaissances chimiques et capable de conduire plusieurs centaines d'ouvriers.

Bons appointements. Logé, chauffé, éclairé. Position d'avenir. On prendrait de préférence un homme marié de 25 à 36 ans.

Ecrire au bureau du journal aux initiales B.C.D. — Discretion assurée.

×

On demande pour une fabrique de produits chimiques en France un chimiste, Français, Alsacien, Belge ou Suisse, parlant couramment la langue allemande et ayant déjà dirigé pendant quelque temps une fabrication de produits chimiques. Bonnes références indispensables. Offres sous les initiales F. D., à la rédaction du journal.

BREVETS D'INVENTION

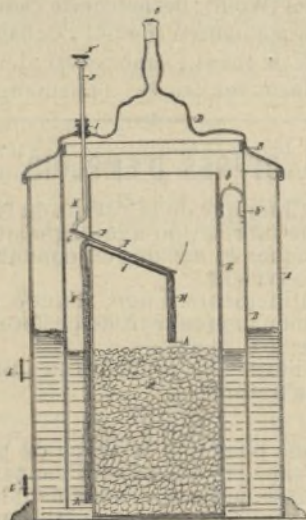
ANALYSE ET SOMMAIRES DES BREVETS D'INVENTION
LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS

248 032 — 17 juin 1896. — Constant de Changy, fils et Henri, Othon Kratz-Boussac. — Producteur d'acétylène pour l'éclairage ou autres usages.

Ce producteur d'acétylène possède les avantages suivants ; en ce qui concerne principalement son emploi pour l'éclairage :

- 1° La lumière est d'une grande fixité.
- 2° L'intensité de l'éclairage peut être réglée très aisément.
- 3° Le réglage de la production du gaz acétylène s'effectue automatiquement par le réglage de la lumière, et on obtient ainsi une dépense de carbure de calcium proportionnelle à l'intensité de la lumière.
- 4° Le producteur est absolument hermétique et ne comporte aucun système de joint hydraulique, de cloche mobile, ni de gazomètre.
- 5° L'écoulement de l'eau est constant et proportionnel à l'intensité de l'éclairage.
- 6° La production du gaz s'effectue d'une façon continue, et il n'y a jamais dans le producteur qu'une très faible quantité de gaz et qu'une pression minime.
- 7° Le producteur peut être très facilement chargé et nettoyé ; il est très solide ou d'une grande simplicité.

L'appareil se compose essentiellement d'un récipient A, fermé à sa partie inférieure et qui constitue le récipient extérieur de l'appareil. A la partie supérieure de ce récipient est soudé un tube intérieur B ouvert à ses deux bouts. Ce tube B communique par son extrémité inférieure avec le récipient A.



Lampe de Changy.

Sur le tube B peut se visser ou se fixer, de toute façon appropriée, un chapeau ou couvercle D qui est terminé

à sa partie supérieure par un brûleur C. A l'intérieur du tube B est suspendu, au moyen d'une tige courbée b, un récipient E, que j'appellerai producteur, qui est ouvert à sa partie supérieure et fermé à sa partie inférieure. Ce récipient E peut, si on le désire, reposer directement sur le fond a du récipient A, tout en étant centré par l'attache b constituée par une tige recourbée, fixée par une de ses extrémités à la paroi extérieure du récipient E, et s'enfilant par son autre extrémité dans une douille b' fixée à l'intérieur du tube B.

Le producteur E est percé sur sa paroi d'un trou F à travers lequel passe le support F' d'un tube f. Le support F' est monté sur un axe G fixé sur la paroi du producteur E, et autour duquel il peut osciller verticalement.

A travers le tube f passe une mèche H dont l'une des extrémités est située en h, entre le producteur E et le tube B, et dont l'autre plonge à l'intérieur du producteur E.

Sur le couvercle D est monté un presse-étoupe I, à travers lequel passe une tige J, dont l'extrémité inférieure légèrement recourbée K, vient se placer en regard de l'extrémité du support F' du tube f.

L'extrémité supérieure K' de la tige J est terminée par un bouton situé hors de l'appareil.

Sur la paroi du tube extérieur A sont pratiqués deux orifices L-L' fermés en temps normal pendant la marche, par des bouchons à vis.

Tels sont les divers organes qui constituent notre nouveau producteur d'acétylène.

Il est évident que la quantité d'acétylène produit dépend de la quantité d'eau qui tombe sur le carbure. Or, cette quantité d'eau peut être réglée à volonté, et il suffit pour cela, comme on le comprend aisément, d'agir sur le support oscillant F' et le porte-mèche f au moyen de la tige J. En effet, si on agit sur cette tige, on fait tourner le porte-mèche dans le sens indiqué par la flèche, et la différence de niveau entre les deux extrémités h et h' de la mèche, augmente, ce qui diminue la quantité d'eau montant par capillarité. L'écoulement peut, d'ailleurs, être complètement arrêté, en enfonçant à fond de course la tige J.

Si, à un moment donné, la quantité d'acétylène produit est trop faible, il suffit de relever la tige J, le porte-mèche redescend, et la différence de niveau entre les deux extrémités h et h' de la mèche diminue.

On voit donc que, grâce à ce dispositif, il est possible, comme nous l'avons dit au début de cette étude, de régler la quantité d'eau consommée suivant l'intensité de la flamme.

Dans notre appareil, contrairement à ce qui s'est fait jusqu'à présent, le débit de l'eau règle la pression du gaz, au lieu que ce soit la pression du gaz qui règle le débit de l'eau.

Etat donné le but du récipient A, qui n'ajoute rien à la caractéristique de notre lampe, et qui ne sert qu'à éviter un accident, nous nous réservons, bien entendu, en certains cas, de le supprimer.

En résumé, nous revendiquons, comme notre propriété exclusive, le producteur d'acétylène ci-dessus décrit, et spécialement caractérisé par l'emploi d'une ou de plusieurs mèches pour produire un écoulement d'eau sur du carbure, l'eau traversant la mèche par capillarité ; la différence de niveau entre les deux extrémités de la mèche pouvant être réglée à volonté suivant la production du gaz.

258 392 — 27 juillet 1896. — **James.** — **Procédé d'extraction directe de l'iode des goëmons, en leur conservant leurs propriétés fertilisantes.**

On lave d'abord les goëmons à l'eau de mer à plusieurs reprises ; on prend 6 mc. d'eau de mer ayant servi au deuxième et troisième lavages d'une tonne de goëmons secs ; après 12 heures de contact, on retire 4.180 mc. de jus. La différence représente l'eau reprise par le goëmon.

Le deuxième traitement se fait avec 3 mc. d'eau de mer chaulée, ainsi que la troisième ; les 6 mc. de petites eaux, ainsi obtenues, servent dans une nouvelle opération pour une tonne de goëmons séchés.

On obtient comme résidu 2 tonnes 9 à 3 tonnes de goëmons humides.

En résumé, il faut 6 mc. d'eau de mer chaulée pour une tonne de goëmons séchés : mais, comme cette quantité représente sensiblement quatre tonnes de goëmons sortant de l'eau, dont le traitement immédiat nécessiterait 8 mc. d'eau chaulée, il y a encore économie de traitement de 2 mc. de jus.

Les goëmons, qui ont subi ce traitement, possèdent la composition moyenne suivante (la matière organique n'est nullement altérée et l'aspect extérieur est le même qu'au sortir de l'eau), après dessiccation à 100° :

Matière organique hydrocarbonée....	54,83
Azote.....	3,73
Acide phosphorique.....	0,37
Chaux.....	7,30
Potasse.....	10,
Soude.....	12,83

Ils constituent donc un excellent engrais.

258 490 — 31 juillet 1896. — **Avellis.** — **Procédé de préparation de cuir tanné chrome pour la teinture.**

Pour désacidifier 100 kg. de cuir chrome, on délaye 3 kg. de blanc de Meudon et 2 kg. de sel de cuisine dans environ 100 litres d'eau, et on lave le cuir dans cette solution, pendant à peu près un quart d'heure, jusqu'à ce que l'acide soit enlevé, ce que l'on peut constater au moyen du papier bleu de tournesol. Ensuite, on lave le cuir à l'eau pour en éliminer la craie.

Ensuite, on traite le cuir au moyen de matières contenant du tanin ; par exemple, en employant le « *divi-divi* », on prend avantageusement, pour 100 kg. de cuir chrome, un kg. de tanin dans une solution de 1,2° B. Pour des nuances plus claires, on emploie des solutions

proportionnellement plus faibles. On laisse le cuir dans cette solution, pendant une demi-heure à peu près, jusqu'à ce que la peau soit teinte.

Le cuir, ainsi préparé, peut être employé pour la teinture ; toutefois, pour obtenir des tons plus clairs, il est bon de le soumettre à une reteinte à l'émétique.

On emploie, pour la peau de mouton et la peau de chèvre tannée chrome, un gramme d'émétique pour trois litres de liquide par peau ; pour la peau de veau, 4,5 à 2 grammes pour 4,5 ou 6 litres (suivant la grandeur de la peau) ; pour le cuir de bœuf ou de vache, 6 à 10 grammes pour 10 à 18 litres. La teinte se fait à 36 degrés centigrades. Les peaux restent de 3 à 8 minutes dans le foulon.

Les cuirs reteints sont rincés rapidement à l'eau claire et ensuite teints dans le réservoir ou le foulon au moyen des couleurs voulues.

258 584 — 3 août 1896. — **Karl Jung et Bernhard Stever.** — **Procédé de régénération du chlore.**

Ce procédé consiste à récupérer le chlore des lessives de chlorure de calcium restant comme produits résiduels de la fabrication de la soude par le procédé Solvay.

On vaporise d'abord les lessives de chlorure de calcium s'écoulant du filtre à vide ou des turbines, en laissant constamment arriver de la lessive ; on les mélange ensuite avec une solution de sulfate de cuivre (vitriol) bien divisée, et on introduit dans la solution de chlorure de cuivre, qui en résulte, du sulfure d'hydrogène, qu'on obtient en faisant chauffer jusqu'à l'incandescence le sulfate de chaux obtenu par la première opération, avec du charbon ; d'après le procédé de Chance-Klaus, on transforme en sulfure de carbone, après quoi on obtient le chlore sous forme d'acide chlorhydrique.

258 719 — 7 août 1896. — **Julius Herbst.** — **Fabrication d'une eau pour les cheveux.**

Cette invention se rapporte à la fabrication d'une eau pour les cheveux, dont elle prévient la chute en fournissant au cuir chevelu la graisse qui lui est nécessaire. On prépare cette eau au moyen des ingrédients suivants :

Benzogninine.....	2
Cantharides.....	20
Baume de Perné.....	10
Benzoes.....	1
Huile de ricin.....	5
Alcool.....	200

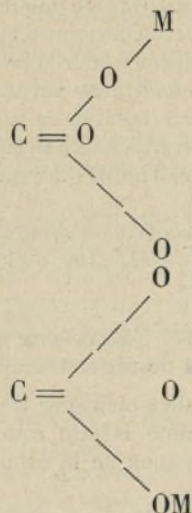
On agite, on mélange, puis on filtre.

258 879 — 13 août 1896. — **Société anonyme pour l'industrie de l'aluminium.** — **Procédé de fabrication des sels de l'acide percarbonique :**

Lorsqu'on électrolyse des dissolutions d'un carbonate alcalin ou du carbonate d'ammonium qui, à 10° au-dessous de zéro, sont saturées des sels dont il s'agit à une température variant de — 10° à 46°, — il se forme, près des

anodes, des sels ayant des propriétés fortement oxydantes : des percarbonates, tandis qu'à la cathode il se forme des oxyhydrates alcalins, respectivement de l'ammoniaque.

Les sels d'acide percarbonique, ainsi obtenus, ont la formule générale :



On introduit, par exemple, dans un vase en verre, une dissolution de carbonate de potasse saturée à 10° et refroidie à 16°. Comme diaphragme, on se sert d'une cellule en argile ou vase poreux ; comme cathode, d'une plaque de platine, et, comme anode, du fil ou des plaques de platine.

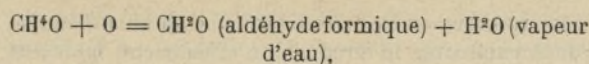
On amène ensuite le courant fourni par six accumulateurs à travers la dissolution et on règle les résistances de manière à ce qu'il ne se produise aucune élévation de température.

La force ou intensité du courant nécessaire est d'environ 3 ampères, la chute de tension, ou différence de potentiel entre les électrodes, est égale à environ 5 volts.

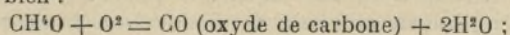
Le percarbonate de potassium, comme les percarbonates en général, est un agent d'oxydation très actif : mis en contact avec l'eau, à la température ambiante, il dégage de l'oxygène et un peu d'acide carbonique ; avec des acides, il se dégage de l'oxygène ainsi que de l'acide carbonique, en même temps qu'il se forme toujours un peu de peroxyde d'hydrogène ; avec une solution de potasse, il se dégage seulement de l'oxygène. Il décolore une dissolution d'indigo, blanchit la laine, le coton, la soie, les cheveux, les plumes, etc.

258 917 — 14 août 1896. — **Richard.** — **Appareil formogène transformant l'alcool méthylique en aldéhyde formique.**

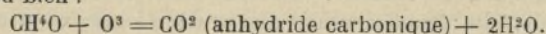
L'alcool méthylique peut subir plusieurs termes d'oxydation, suivant la plus ou moins grande quantité d'air admise à la combustion, et l'on peut aboutir aux réactions suivantes :



ou bien :



ou bien :



Il en résulte que, suivant les conditions de combustion on aura l'une de ces réactions, ou bien toutes les trois à la fois, ceci dépend des quantités d'air admises à la combustion.

Il faut donc se servir d'un appareil bien réglé ; on peut, à cet effet, amener, d'une part, l'alcool méthylique, à l'état de vapeurs, dans une chambre de réaction, remplie d'asbeste platiné ; d'autre part, on amène, dans la même chambre de réaction, par un grand nombre de trous, des jets d'air chauffé ; immédiatement, l'asbeste platiné devient incandescent : l'oxygène réagit sur l'alcool méthylique, mais ne l'oxyde qu'à son premier terme. On constate qu'il ne se produit pas de flamme, mais simplement l'incandescence de l'asbeste platiné.

L'appareil se distingue surtout par deux admissions d'air bien distinctes, ayant une destination très différente : la première admission d'air ne sert qu'à la mise en marche ; on la supprime, dès que l'appareil est suffisamment chaud ; la seconde admission d'air, quel'on dirige sur la mousse de platine, ou l'asbeste platiné, par un grand nombre d'ouvertures, pour en avoir un excès, a pour but de transformer toutes les vapeurs d'alcool méthylique en aldéhyde formique.

258 929 — 18 août 1896. — **Maistracci et Passo.** — **Solidification de l'huile de pétrole.**

Pour 500 litres de pétrole, on prend :

Huile de pétrole....	500 litres
Chaux	280 kilogrammes
Soude caustique....	20 —
Résine	200 —
	1.000 —

On met le tout dans une chaudière ; on fait chauffer le mélange en le remuant avec un malaxeur et on baisse le feu dès que la solidification (qui se fait lentement) commence. Il faut environ quatre heures pour terminer l'opération ; lorsqu'elle est presque terminée, on enlève le mélange de la chaudière et on le laisse refroidir, ce refroidir, ce qui permet d'achever la solidification ; on ne peut s'en servir que quelques heures après.

258 977 — 18 août 1896. — **Fagersten et Korssel.** — **Procédé perfectionné de stérilisation ou pasteurisation du lait et de la crème.**

On introduit la substance à stériliser dans un récipient approprié ; on y ajoute une quantité suffisante d'un hydrocarbure approprié fondant à une température moyenne, tel que cire ou paraffine qui, lorsqu'elle est fondue, forme une couche couvrant complètement la surface des liquides.

Il faut avoir soin de laisser au-dessus de la surface des liquides une couche d'air capable d'excéder constamment la tension de la vapeur émise par le liquide traité de une ou plusieurs atmosphères, ce qui empêche l'ébullition de se produire.

Le chauffage ne commence qu'après fermeture hermétique du récipient, la chaleur étant d'ailleurs réglée de manière que jamais elle ne dépasse le pouvoir conducteur de la substance soumise au procédé.

La température nécessaire dépend du temps pendant lequel on veut assurer la conservation ; elle varie entre 140 et 230° Fahrenheit. Le chauffage est graduellement poussé jusqu'à ce que le liquide ait atteint la température voulue, toute agitation mécanique étant soigneusement évitée, afin de prévenir la séparation du beurre ou des matières grasses d'avec le liquide.

Le récipient et son contenu étant portés à la température convenable et brusquement refroidis, la paraffine ou la cire forme presque immédiatement, sur la surface du liquide stérilisé, une couche solide qui, dans toute circonstance ordinaire, doit prévenir la séparation du beurre ou des matières grasses qui, dans le procédé habituel de stérilisation, a lieu facilement.

258 985 — 18 août 1896. — **Max Hönig.** — **Procédé de préparation d'extrait de tanin retiré des lessives provenant du traitement de la pâte de bois au bisulfite.**

Les lessives de sulfite, constituant la matière première pour la préparation d'extrait de tanin, sont tout d'abord neutralisées avec soin par de la chaux carbonatée ou de la chaux vive ; car, la concentration de la liqueur donne une densité moyenne de 15 à 18° Baumé ; elle ne peut donc être effectuée nettement qu'après une neutralisation aussi exacte que possible des acides libres contenus dans la liqueur.

Les lessives, neutralisées et éclaircies par la formation du précipité, sont concentrées jusqu'à 15 ou 18° B., à la manière connue. Ensuite, elles sont additionnées, dans des récipients munis d'un revêtement en plomb, d'une certaine quantité d'acide sulfurique correspondant à leur teneur en chaux, ou d'un autre acide donnant naissance à un sel de chaux insoluble ou difficilement soluble, à l'état quelque peu délayé, et elles y sont finalement chauffées par de la vapeur injectée jusqu'à ce que tous les acides volatils en aient été chassés.

Le gypse précipité est séparé par filtration et le liquide filtré est concentré dans le vide à la densité finale désirée (28 à 30° B.). Après que, par suite de la formation de ce précipité, la liqueur est devenue complètement claire, elle peut être employée comme extrait de tanin à 28 ou à 30° B.

259 027 — 20 août 1896. — **Moseley.** — **Pour un remplaçant perfectionné du cuir.**

Ce cuir artificiel se compose de plusieurs couches d'un tissu, de préférence d'origine végétale et d'une étoffe tis-

sée, bien qu'on puisse se servir de papier, de feutre, ou de substances similaires, seules ou en combinaison avec une étoffe tissée, telle que de la toile à coton, de la toile à voiles, etc. Les couches de tissu sont séparément ou collectivement traitées avec la solution ou les solutions suivantes :

100 parties de pyroxyline (nitrocellulose) sont dissoutes dans une quantité suffisante d'acétone, d'alcool, d'éther ou d'autre dissolvant volatil, 42 à 52 parties de camphre sont dissoutes jusqu'à saturation dans un dissolvant similaire, et ce dernier est alors ajouté à la solution de pyroxyline et bien remué. L'inventeur donne à ce mélange le nom de « *colloïd* ». Quand on désire que le produit soit plus souple et plus résistant à l'humidité, on peut ajouter au mélange une petite quantité d'huile de ricin, ou d'huile de lin, l'huile de ricin étant toutefois préférable. Pour des objets similaires, on peut ajouter une petite quantité d'une solution dans un dissolvant volatil de gomme de copal, de laque en feuilles, ou d'une gomme similaire.

Le mélange de colloïd, qui peut avoir à peu près la consistance d'une crème épaisse, ou être plus ou moins étendu d'eau, suivant la nature de la substance à traiter, est placé dans une auge ou une cuve à travers laquelle on peut faire passer les couches dans le mélange de colloïd ; on peut les faire passer sous un cylindre disposé près du fond de l'auge. Les couches peuvent aussi passer entre une paire de cylindres presseurs pour en exprimer l'excès de solution.

On préfère conduire les diverses couches de la substance à traiter séparément dans la solution de colloïd et les faire arriver ensemble sous le cylindre submergeur, vu que, par ce moyen, la solution peut arriver en contact avec les deux côtés de chaque couche avant qu'elles soient réunies. Après que les couches réunies ont quitté les rouleaux presseurs, on les fait passer à travers une chambre de chauffe, ou au-dessus d'un tambour creux chauffé par de la vapeur ou par un procédé similaire, pour chasser le dissolvant.

Le tissu séché peut à nouveau être laminé ou pressé, et on l'enroule finalement sur un cylindre.

259 288 — 29 août 1896. — **Siegfried.** — **Procédé de fabrication de la vanilline.**

Voici le procédé de fabrication :

1 partie d'essence de girofle, 3 parties de potasse caustique et 9 parties d'eau sont chauffées ensemble dans une chaudière ouverte en fer, pourvue d'un thermomètre et d'un agitateur, en ayant soin de porter la température de la masse, aussi rapidement que possible à 220° C. Les vapeurs d'eau, qui s'échappent de la masse pendant le chauffage, entraînent avec elles les hydrocarbures qui se trouvent dans l'essence de girofle. Pour ne pas être incommodé par ces vapeurs, l'opération a, par conséquent, lieu dans une hotte.

Lorsque la température de 220° C. a été atteinte, on verse la masse dans environ 5 parties d'eau froide et on

y ajoute 1 partie de sulfate de cuivre cristallisé. On chauffe ensuite le tout au bain-marie, pendant environ 8 à 10 heures ; on décante la partie liquide, qui renferme la combinaison potassique de la vanilline, de l'oxyde noir de cuivre qui s'est formé, et on lave ce dernier plusieurs fois à l'eau.

Toutes les masses liquides sont réunies et additionnées d'acide pour mettre la vanilline en liberté, laquelle est ensuite extraite à l'éther et purifiée suivant la méthode usuelle bien connue.

Au lieu de sulfate de cuivre et d'alcali, on peut aussi employer de la dissolution cupro-ammoniacale (dissolution ammoniacale d'oxyde de cuivre, de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde de mercure, en présence d'un alcali ; mais, l'emploi de ces corps n'est ni aussi aisé, ni aussi économique que celui du sulfate de cuivre ou de l'oxyde de cuivre et ne fournit, en outre, pas un rendement aussi élevé que celui obtenu avec le sulfate ou l'oxyde de cuivre.

259 324 — 5 septembre 1896. — **Michel et Martinaud.**

— **Traitement du phosphate d'alumine en vue de son utilisation dans l'industrie de la teinture.**

Ce procédé a pour but de séparer les impuretés contenues dans le phosphate d'alumine, afin de l'utiliser dans l'industrie de la teinture.

Les matières organiques, solubles dans les alcalis, sont éliminées par la calcination du minerai dans des fours quelconques. On élimine la silice, le fer, la chaux en dissolvant le minerai calciné dans la soude caustique ou dans un alcali, ou dans une solution de carbonate de soude ou d'un carbonate alcalin, contenant de la chaux en suspension et en dose suffisante pour produire la caustification de ce carbonate alcalin. Cette opération a lieu à chaud, à l'ébullition ou sous pression.

On obtient une partie liquide, formée d'aluminate et de phosphate de soude, qui est exempte d'impuretés, on la sépare, par filtration, de la partie solide.

Cette partie liquide peut être utilisée directement pour la teinture. On la ramène à un degré Baumé beaucoup plus faible, et on y trouve les fibres animales ou végétales sur lesquelles on veut fixer le phosphate d'alumine.

Si l'on désire fixer séparément l'acide phosphorique et l'alumine, ou l'un de ces composés chimiques à l'exclusion de l'autre, on isole ces deux corps de la façon suivante :

En refroidissant la solution contenant l'aluminate et le phosphate de soude, il se dépose du phosphate tribasique de soude et de l'aluminate tribasique de soude.

Le phosphate bibasique (neutre) de soude se fixe mieux sur la soie que les autres phosphates sodiques. Pour l'isoler, on redissout le phosphate tribasique de façon à avoir une solution concentrée, puis on y fait passer un courant d'acide carbonique : il se forme du carbonate de soude et du phosphate neutre qui se dépose en gros cristaux. Ces cristaux sont redissous, puis la solution sert à fixer l'acide phosphorique sur les fibres végétales ou

animales, telles que le chanvre, le lin, le coton, la soie, la laine, déjà préalablement mordancée ou non.

259 417 — 3 septembre 1896. — **Société dite : Kuma limited.** — **Fabrication d'un nouveau produit pouvant remplacer la vulcanite, les bois durs ou d'autres matières dures et susceptibles d'autres applications.**

Après la fabrication de la fécule, il reste un résidu de pommes de terre qu'on appelle « le refus » et qui contient de l'eau, de la peau et des matières fibreuses ou cellulaires dans les proportions moyennes suivantes :

Eau.....	85 0/0
Peau.....	5
Matière cellulaire ou fibreuse...	10

Ce refus est mélangé avec de l'eau froide, bien remué ou agité pour obtenir une pâte plastique pulpeuse. Cette masse est alors soumise au tamisage pour enlever les plus grosses parcelles de la peau ; l'opération doit être faite avec beaucoup de soin pour qu'il reste la plus faible quantité possible de peau.

La masse est ensuite lavée avec de l'eau froide pour enlever les saletés et la mauvaise odeur et obtenir une masse neutre ; à cet effet, on peut ajouter un alcali quelconque.

La masse peut être blanchie ; on peut aussi la teindre. Enfin, on la sèche.

La masse est moulue en poudre très fine et subit l'action de la pression, de manière à la transformer en feuilles, en blocs, en cubes, etc.

Dans certains cas, on peut ajouter à la poudre, avant de lui faire subir l'effet de la compression, une certaine quantité de matière imperméabilisante, telle que de la poix, des gommes, des vernis, de l'albumine, soit à l'état sec ou en solution.

259 448 — 4 septembre 1896. — **Hamilton.** — **Couleur d'émail et combinaison de matières pour la composer.**

On fait dissoudre trois livres de bonne laque marchande avec environ une livre de baume de copahu, ou résine de sapin blanc, dans environ sept pintes d'esprit, éther, ou alcool méthylique. Ensuite, on fait dissoudre environ un quart de livre de gomme blanche purifiée (gomme arabique, par exemple) ou de dextrine.

On dissout cette dernière matière dans environ un quart de pinte d'eau pure et on l'ajoute au mélange d'esprit, laque et résine.

On brasse le mélange et, pendant ce temps, on ajoute la matière colorante nécessaire ; ensuite, on passe le tout au broyeur, puis la couleur doit être filtrée et versée dans des bidons, boîtes ou barils.

En pratique, cette couleur-émail sèche assez vite pour permettre l'application de la couche suivante environ dix minutes après la précédente, de sorte que l'on peut obtenir rapidement une couche protectrice sur les surfaces à garantir.

239 509 — 7 septembre 1896. — **Manufacture lyonnaise de matières colorantes.** — **Procédé pour la production d'un colorant noir.**

En chauffant le μ -dinitrophénol avec des sulfures alcalins et du soufre, on obtient une fonte de couleur foncée, contenant une matière colorante, de constitution inconnue, facilement soluble dans les alcalis, surtout en présence de sulfures. La solution a la propriété de teindre directement en noir le coton non mordancé.

En pratique, voici comment l'on opère :

23 kg. de μ -dinitrophénol sont chauffés à 110° C, pendant une heure, avec 125 kg. de sulfure de sodium et 150 kg. de soufre. On augmente ensuite la température peu à peu jusqu'à 160° C, et on maintient cette température jusqu'à ce que la soude soit devenue solide.

L'opération dure, en général, 2 à 3 heures.

239 603 — 11 septembre 1896. — **Silvia Alimondà.** — **Nouveau système de tonnage rapide des peaux au moyen de pression hydraulique.**

On prend des peaux déjà épilées et ébourrées ; on les place dans une cuve ou un cylindre en bronze, ou tout autre, dans lequel se trouve une solution de tau obtenue par les procédés usuels.

Ensuite, on bouche hermétiquement cette cuve et on soumet le contenu à une pression hydraulique, soit au moyen d'une presse, soit à l'aide de tout autre appareil correspondant au but, pression variable entre 5 et 6 atmosphères.

Toutes les 24 heures, le bain de tau est renforcé en renouvelant une partie, opération qui se réitère jusqu'à ce que le tonnage soit achevé. La durée moyenne de ce procédé est de 13 à 20 jours pour les peaux de veau et de 50 à 60 jours pour les peaux de vache.

239 809 — 18 septembre 1896. — **Lefèvre et Doerflinger.** — **Composé chimique dénommé « Eau française » destiné à l'enlèvement des vernis sur bois, métaux ou autres matières.**

On mélange dans une chaudière 25 centilitres de lessive caustique, 100 grammes de sel de soude et 50 grammes de bois de Panama. On porte le tout à l'ébullition jusqu'à distillation du bois de Panama.

Après refroidissement, on ajoute 20 grammes d'ammoniaque.

Ces proportions sont celles qui sont nécessaires pour la fabrication d'un litre.

On emploie cette eau par une simple application, plus ou moins prolongée, en général, 20 à 25 minutes suffisent pour enlever la peinture. Il faut avoir soin de nettoyer les surfaces ainsi traitées par un lavage à grande eau.

239 840. — 18 septembre 1896. — **Lefèvre et Doerflinger.** — **Composé chimique, dénommé « Eau nationale », destiné au nettoyage des peintures sur bois, métaux et autres matières.**

Pour fabriquer un litre de cette eau, on porte à l'ébul-

lition, dans une chaudière, 25 gr. de savon en poudre et 25 gr. de bois de Panama, jusqu'à ébullition complète.

Après refroidissement du mélange, on ajoute 50 gr. de sel de soude, préalablement fondu à froid dans 20 centilitres d'eau.

Le mode d'emploi consiste à enduire les objets à nettoyer d'une légère couche de ce composé ; elle doit séjourner sur la surface à remettre à neuf, pendant une durée variable, selon son degré d'encrassage. Un simple lavage termine l'opération.

Les objets, traités par ce composé, reprennent ensuite leur couleur primitive, sans aucune altération.

239 853. — 19 septembre 1896. — **Kosmann.** — **Procédé de préparation de l'hydrate de sodium.**

A la première lessive obtenue par lixiviation du sable de monazite désagrégé avec l'acide sulfurique, qui contient des combinés sulfatés et phosphatés, on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à formation d'un dépôt qui reste. On acidifie la solution avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que le dépôt disparaisse en partie et on ajoute de l'acide sulfhydrique dissous dans de l'eau, ou sous forme de gaz. On peut aussi mélanger avec une solution de sel ammoniacal, au lieu d'ammoniac et d'acide chlorhydrique. Après avoir laissé au repos pendant 24 heures, la plus grande partie des sels de didyme s'est séparée, cristallisée sous forme de sulfates combinés, avec une masse boueuse consistant en phosphate d'alumine et de fer, de zinc sulfuré, d'acide silicique et d'acide titanique.

A la lessive retirée de ce dépôt, on ajoute, en quantité convenable, une solution de peroxyde d'hydrogène ainsi qu'une solution azotée de citrate d'ammoniaque et ensuite de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il en résulte un dépôt qui reste. Celui-ci consiste en phosphate de thorium et hydrate de thorium à peu près exempts de sels de didyme et de cérium ; il forme un dépôt floconneux et caséux, qui peut être bien filtré et retiré par lavage, et qui se dissout dans l'acide azotique froid en se transformant dans l'azotate. On traite la solution d'azotate avec de l'acide oxalique, qui en précipite l'oxalate de thorium, ou à l'acide d'ammoniaque et d'acide acétique, de façon que, en faisant bouillir dans une solution faiblement acide, les phosphates soient précipités et l'oxyde de thorium amené en solution. Ou bien, on fait bouillir le dépôt avec de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, de façon à dissoudre les phosphates en solution, tandis que le composé théorique reste sous forme de sulfate insoluble ; on décante la solution et on lave le résidu avec de l'eau acidulée chaude : le sulfate de thorium est alors transformé en oxalate.

L'oxalate de thorium est, comme cela se fait aussi, avec l'oxalate qui est livré aux acheteurs, transformé, par calcination, en oxyde ou carbonate et ce résidu est dissous dans de l'acide azotique pour produire l'azotate de thorium.

De cette solution — comme elle contient encore de petites quantités de sels de cérium et de didyme — on précipite par l'ammoniaque en présence de peroxyde d'hydrogène et de citrate d'ammoniaque acide et, en prenant la précaution que la liqueur reste acide, l'hydrate de thorium, lequel est maintenant chimiquement pur. On transforme le précipité, en versant dessus de l'acide azotique, en azotate de thorium et on obtient celui-ci, par évaporation, sous forme de sel cristallisé.

Dans le cas où le thorium aurait été séparé, à l'aide de l'acide sulfurique, des sels de cérium et de didyme, et où le sulfate de thorium aurait été dissous dans de l'acide nitrique, on précipite l'hydrate de thorium en vue d'obtenir un produit pur, par l'addition des réactifs mentionnés plus haut.

257 693 — 30 juin 1896. — Société Delapierre, Dida et Aubin. — Fusée à baguette indépendante.

257 686 — 19 juin 1896. — Ranzerot. — Nouveau produit industriel dit « *Opiat ou savon dentifrice* ».

257 687 — 24 juin 1896. — Deutschmann. — Pomme destinée à faire pousser les cheveux et composée de moelle de bœuf, de tanin, de quinquina, d'essence de bergamote, d'huile de lavande, d'huile d'olive et d'essence d'amandes amères.

257 600 — 26 juin 1897. — Köllmann. — Couteau et boîtes à couteau pour les machines à couper les betteraves.

257 725 — 30 juin 1896. — Rousseau. — Perfectionnements aux appareils à évaporer, à simple, à double, à triple, à quadruple effet.

257 597 — 26 juin 1896. — Calmant. — Epuration de flegmes ou alcools bruts et des alcools de mauvaise qualité, par l'action combinée des alcalis caustiques de l'acide carbonique et du charbon végétal.

257 718 — 30 juin 1896. — Moller. — Perfectionnements dans la fabrication des vins mousseux.

257 722 — 30 juin 1892. — Kaufmann. — Procédé pour conserver le lait, d'une façon durable, sans nuire à ses qualités.

257 640. — 27 juin 1896. — Schmitz et Landini. — Appareil pour le tannage continu.

257 755 — 1^{er} juillet 1896. — Sigandès. — Machines à cylindre mobile pour travaux de mégisserie, tannerie et corroierie.

257 815 — 4 juillet 1896 — Société Egrot et Grangé. — Appareil d'évaporation à haute et basse pression.

257 884 — 7 juillet 1896. — Metzger. — Procédé perfectionné servant à séparer les huiles de leurs dissolvants volatils.

257 917 — 8 juillet 1896. — Décluy. — Appareil récupérateur désucréur à l'usage des sucreries, raffineries, etc.

257 932. — 7 juillet 1896. — Société Mollet, Fontaine et Cie. — Perfectionnements aux appareils centrifuge.

257 827. — 4 juillet 1866. — Société Hauser et Cie. — Appareil pour la fabrication des boissons gazeuses.

257 798. — 3 juillet 1896. — Latapie-Gazavan. — Conservation industrielle, à l'état frais, des fruits, légumes, œufs et autres matières alimentaires et de certains produits manufacturés au moyen des procédés galvanoplastiques et électrochimiques.

248 721. — 13 juillet 1891. — Malvezin. — Certificat d'addition au brevet pris, le 13 juillet 1895, pour un appareil dit : *Pasteurisateur Frantz Malvezin*, à plaques et cadres mobiles, avec ou sans filtrage et réfrigération supplémentaire.

257 861. — 7 juillet 1896. — Burlingame. — Perfectionnements apportés à la fabrication du cuir.

258 082. — 15 juillet 1896. — Lochmann. — Appareil pour la conservation et le transport des liquides.

228 037 — 13 juillet 1896. — Société Badische Anilin et Soda Fabrick. — Procédé pour la fabrication de produits dérivant des dinitronaphtalines $\alpha^1-\alpha^2$ et $\alpha^1-\alpha^3$ solubles dans les alcalis dilués, avec une teinte jaune.

258 2050. — 16 juillet 1896. — Société Jean-Rod, Geigy et Cie. — Procédé pour la préparation de matières colorantes rouges, solides aux alcalis, appartenant au groupe du triphénylméthane.

258 070. — 15 juillet 1896. — Roure-Bertrand fils. — Appareil permettant de régler la pression des gaz dans les appareils distillatoires, de manière à distiller sous une pression déterminée et variable, au gré de l'opérateur, à chaque moment de l'opération.

258 073 — 15 juillet 1896. — Mopin. — Malaxeur pour noir et acides de sucrerie.

257 039. — 13 juillet 1894. — Hargreaves. — Perfectionnements dans la fabrication des boissons gazeuses et dans la préparation des matières employées en vue d'obtenir des sous-produits utilisables (*Brevet anglais devant expirer le 14 janvier 1910*).

258 084. — 15 juillet 1896. — Collette et Boidin. — Procédé d'utilisation des moisissures pour extraire de tous les résidus et, en particulier, de ceux provenant du traitement des matières amylacées et sucrées de l'alcool et des succédanées utilisables pour la purification, la distillation, la saccharification, etc.

257 994. — 18 juillet 1896. — Pfeiff. — Appareil pour pasteuriser le lait, la crème et autres liquides, au moyen de la vapeur.

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 description industrielle 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.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

Laval, imprimerie et stéréotypie E. JAMIN.