

# 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° 89.

TOME VIII.

MAI 1897.

## CHAUX ET CEMENTS

Etudes diverses par Eugène Ackermann,  
Ingénieur-Chimiste.

### La question des causes et effets de l'acide sulfurique du ciment portland.

Certains cahiers des charges, entr'autres celui du Génie Militaire Français, refusent tout ciment dans lequel l'analyse chimique a accusé plus de 1 0/0 d'acide sulfurique à l'état de  $\text{SO}^3$  qui correspond à 1,7 0/0 de  $\text{CaSO}^4$ .

Quand on parle de la teneur en plâtre d'un ciment on entend le plâtre à l'état anhydre, quoiqu'il y ait en réalité une certaine proportion d'eau.

Cependant de divers côtés on commence à reconnaître l'inconvénient qu'il y a à s'en tenir au chiffre-limite de 1 0/0 d'acide sulfurique, de nombreux ciments donnant d'excellents résultats pour les bétonnements, tout en ayant au-delà de 1 0/0 d'acide sulfurique.

On admet même que dans les ouvrages à exécuter à l'eau douce, soit sous terre, soit à l'air libre, la proportion d'acide sulfurique peut, sans inconvénient, monter à 2-3 0/0.

Mais, même pour certains ouvrages à l'eau de mer, la proportion d'acide sulfurique peut dépasser 1 0/0.

Jusqu'ici il n'est pas permis de dire jusqu'à quel point la teneur en acide sulfurique est inoffensive; ce qui importe c'est de voir d'où provient l'acide sulfurique du ciment.

L'acide sulfurique du ciment peut provenir de nombreuses causes.

Tout d'abord de la présence d'une plus ou moins grande quantité de sulfate de chaux qui peut se trouver dans le ciment, provenant soit des matières premières employées à la fabrication, soit d'une addition faite après coup dans un but déterminé; par exemple pour accélérer la prise ou pour accroître les résistances à courtes périodes, du moins pour les essais à la traction.

Les matières premières employées à la fabrication des ciments contiennent parfois du soufre, à l'état de pyrite de fer en grains très fins.

Elles peuvent contenir également une certaine proportion de plâtre.

Les combustibles employés à la cuisson renferment également des quantités appréciables de soufre.

Donc tous les ciments renferment une proportion plus ou moins grande de sulfate de chaux surcuit;

mais ce sulfate de chaux surcuit est sans inconvénient, attendu que sa solubilité est presque nulle et qu'il ne donne pas de réaction en présence de l'eau ordinaire. Sa présence ne peut donc entraîner ni gonflement, ni désagrégation du béton de ciment.

Les conditions sont toutes différentes quand le sulfate de chaux est incorporé dans le ciment avant la mouture seulement et quand il n'a pas subi la surcuisson. Sa solubilité est alors assez grande et provoque l'attaque et la porosité du mortier. En outre, lors de la prise en présence de l'eau, il gonfle et peut amener une désagrégation fort rapide, analogue à celle qui résulte de l'action d'eaux d'infiltration chargées de gypse.

Mais, ainsi qu'il a été dit plus haut, ce sulfate de chaux n'est incorporé dans le ciment portland, que pour obtenir un ralentissement de prise ou une augmentation de résistance. Ce moyen factice est loin d'être employé par toutes les usines.

Donc, abstraction faite de ce cas, la présence de bien au-delà d'un 0/0 d'acide sulfurique est sans inconvénient. D'excellentes marques de ciments anglais en renferment au-delà de 2 0/0 et quelquefois 3 0/0.

Ceci posé, convenons que quelle que soit la nature d'un ciment, il peut se désagréger à la longue sous l'action des eaux d'infiltration chargées de gypse, ce qui n'a d'ailleurs rien d'inattendu. Il y a à ce sujet un travail de M. Perret concernant les travaux de la caserne de Tongourt et présenté en 1894 à l'Académie des Sciences de Paris. La *Revue du Génie Militaire* de 1887 a publié une observation concernant l'action de l'eau de plâtre sur l'un des forts des environs de Paris.

Mais ces observations ne démontrent nullement que le sulfate de chaux surcuit est nuisible.

Au contraire, nous connaissons des ciments renfermant près de 2 0/0 d'acide sulfurique qui ont donné des résultats très satisfaisants pour de nombreux travaux de constructions de forts de l'Etat français, ce qui a été reconnu officiellement par divers directeurs du génie.

#### **Essais à l'eau chaude de ciments à prise lente.**

Dans une note présentée en juin 1892 à la commission des méthodes d'essais des matériaux de construction, M. H. Le Châtelier recommande l'étude des essais de résistances de ciments à l'eau chaude. Auparavant, dans un rapport adressé en 1890 à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, M. H. Le Châtelier disait également

qu'il serait désirable que dans les laboratoires de l'Etat où se font les essais de réception on instituât des essais réguliers de résistance à chaud à côté des essais de résistance à froid.

Des essais à l'eau chaude ont donc été faits sur des ciments de provenances diverses, gâchés et immergés de différentes manières : les premiers ont été *gâchés et immergés à l'eau de mer*; les seconds *gâchés à l'eau de mer et immergés à l'eau douce*, et enfin les troisièmes *gâchés et immergés à l'eau douce*.

Pour ces essais, les briquettes ont été confectionnées suivant les procédés usuels mentionnés au cahier des charges de Boulogne. Afin d'éviter l'égoûtage des briquettes elles ont été conservées sous l'eau à 18° immédiatement après le gâchage, avec leurs moules et les plaques de marbre les supportant, pendant un intervalle uniforme de 24 heures, puis ont été placées dans un bain-marie.

Le bain-marie consistait en une caisse rectangulaire en tôle de 0 m. 55 de longueur, 0,25 de largeur et 0,20 de hauteur. Cette caisse était disposée sur un bain de sable chauffé au gaz que l'on réglait suivant la pression qui, en général, était plus forte le soir. A l'intérieur de cette caisse étaient étagées, sans se toucher, trois plaques trouées, munies de poignées destinées à recevoir les briquettes couchées à plat et séparées sur les parties perforées de manière à ce que les points de contact des briquettes et de l'eau fussent les plus grands possible. Un thermomètre passant par le couvercle du bain-marie permettait de contrôler la température.

Dans son rapport à la Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction, M. Le Châtelier dit :

Les produits seront considérés comme ayant mal supporté l'essai et, partant, comme suspects lorsque le rapport de la résistance après 7 jours à chaud (entre 80 et 100° avec immersion après un temps double de la prise) à la résistance à froid après 7 et 28 jours sera inférieure aux chiffres suivants pour les ciments à prise lente : Après 7 jours, 1,5 ; après 28 jours 0,7.

Or, sur une série de ciments à prise lente, expérimentés par moi, au laboratoire du Génie militaire français, à chaud et à froid, un seul a atteint le chiffre de 1,5 à 7 jours, alors que presque tous ont atteint, sinon dépassé 0,7 à 28 jours. Il est à remarquer en outre que le ciment qui à 7 jours a atteint 1,5 est un ciment qui a été médiocre à l'emploi.

En résumé, l'ensemble des expériences a démontré

que les portlands artificiels du Boulonnais à prise lente et ne renfermant qu'une quantité normale de chaux donnent des résultats à peu près satisfaisants à chaud et très bons à froid. Les portlands artificiels d'autres régions renfermant parfois un excès de chaux libre ont un durcissement rapide dans les essais à froid et sont, par suite, assez bien classés, tandis qu'au contraire ils sont rejetés par les essais à chaud.

Tout ceci se rapporte aux essais de résistance à la traction. Il a été également fait quelques essais de résistance à la compression de cubes de mortier sableux normal pour lesquels on a constaté que, les résistances après 3 jours d'immersion à chaud correspondent sensiblement à celles après 7 jours à froid, que de même les résistances après 7 jours à chaud correspondent à celles à 28 jours à froid. Quant aux rapports entre les résistances à 7 jours à chaud et celles à froid après 7 et 28 jours, il n'y a pour le moment aucune conclusion nette à en tirer.

#### Analyse des pâtes de ciment.

En dehors de l'analyse chimique complète qui est fort souvent inutile, il y a intérêt à effectuer une opération bien plus simple, celle du dosage en bloc de la silice, de l'alumine et du fer, autrement dit de l'« argile » de la pâte dont la cuisson donnera le ciment.

Au laboratoire du Génie Militaire Français on opère d'après la méthode suivante.

On fait sécher la pâte liquide à l'étuve, dans une petite capsule en porcelaine, pendant 12 à 14 h. environ à une température de 100 à 110°. La pâte sèche est pulvérisée au mortier de porcelaine.

On fait sécher la poudre à la même température pendant 6 heures; on pèse 2 gr. de la poudre encore chaude. On met ces 2 grammes dans une capsule en porcelaine d'une contenance de 250 ccm<sup>3</sup> environ, on délaye la pâte avec de l'eau chaude et on l'attaque avec de l'acide chlorhydrique pur dilué de partie égale d'eau distillée; on agite avec une baguette de verre et on laisse reposer un quart d'heure environ; on ajoute de l'eau chaude jusqu'à la moitié de la capsule, puis quelques gouttes de teinture de tournesol et l'on sature par l'ammoniaque versée goutte à goutte, jusqu'à ce que la coloration devienne bleue et que le précipité gélatineux se réunisse en grumeaux.

On filtre et on lave 7 fois en ayant soin d'attendre chaque fois qu'il n'y ait plus de liquide dans le filtre. On fait sécher le résidu à l'étuve et l'on calcine au moufle pendant 20 minutes environ de cha-

leur rouge, puis on pèse. — La question du lavage est fort importante au point de vue de la précision à obtenir; en général après le 7<sup>e</sup> lavage le liquide filtré ne précipite plus par l'oxalate d'ammoniaque et ne laisse aucun résidu à l'évaporation. Une série d'expériences m'ont démontré que 5 lavages sont insuffisants, attendu qu'ils donnent des chiffres beaucoup trop forts.

Ainsi qu'on le voit, la méthode du Génie Français, pour astucieuse qu'elle paraisse, n'en laisse pas moins beaucoup à désirer au point de vue de la rapidité d'exécution.

J'ai eu l'occasion d'expérimenter une méthode employée dans quelques usines et qui donne des résultats suffisants.

On fait sécher une mince couche de pâte liquide sur un bain de sable chauffé à 200°; au bout d'un quart d'heure environ, elle est sèche, on la pulvérise et on en pèse immédiatement 2 grammes. Puis l'on attaque également à l'eau chlorhydrique, on précipite par l'ammoniaque, etc., mais après la filtration de l'argile, le filtre est mis entre deux feuilles de papier buvard et soumis à une légère pression, tandis qu'au laboratoire du Génie Français, la pâte après filtration est légèrement séchée à l'étuve avant d'être calcinée. En opérant ainsi on arrive à effectuer toute l'opération en une demi-heure environ. Cette méthode convient surtout aux usines où l'on doit opérer rapidement et, au point de vue de la pratique, avouons qu'il convient fort peu de savoir s'il y a un millième de milligramme en plus ou en moins.

#### Essais des ciments à prise rapide comparés à ceux des ciments Portland.

Le service du Génie Militaire Français emploie relativement peu de ciments à prise rapide; au contraire, certains services des Ponts-et-Chaussées, en particulier ceux de la ville de Paris en consomment des quantités sensibles.

En général, et sauf des cas particuliers il n'est pas fait à la direction des travaux de Paris de fournitures de ciments. Les entrepreneurs des ponts et chaussées achètent le ciment qu'ils doivent employer dans les travaux directement aux fabricants, mais ils ne peuvent s'adresser qu'aux fabricants dont les ciments sont admis à la ville et dont les usines sont soumises à un contrôle permanent.

Les bases d'expérimentation des ciments de Vassy à prise rapide diffèrent totalement de celles qui sont adoptées pour les Portland.

Les ciments de Vassy doivent faire prise rapide-

ment, c.-à-d. entre 5 et 10 minutes. Ils supportent moins le sable que les Portland et on se borne en général à l'essai des mortiers composés, en volume, de deux parties de ciment contre cinq de sable, ce qui correspond à peu près à 380 kgr. de ciment par mètre cube de sable. Le poids spécifique du ciment de Vassy varie suivant la forme et la grandeur du récipient dans lequel on le détermine. Avec une boîte cubique de 100 centim. cubes, on trouve que le poids du ciment non tassé varie entre 0,74 et 0,78.

On admet en pratique que le mètre cube de ciment pèse 900 kgr.

Pour ce qui concerne le degré de finesse, les ciments admis par la ville de Paris laissent sur le tamis à 185 mailles un résidu de 3 à 6 0/0, sur le tamis à 900 mailles un résidu de 9 à 14 0/0 et sur le tamis à 5000 mailles un résidu de 23 à 29 0/0.

Les essais de résistance sont faits avec des briquettes de cinq centimètres de section et des cubes de 0,10 de côté.

Le ciment pur est gâché avec 50 0/0 de son poids d'eau.

Le mortier est composé de 257 grammes de ciment pour un kgr. de sable passé au tamis n° 20 et restant sur le tamis 35. La proportion d'eau est de 17 0/0 du poids total de ciment et de sable.

Voici les résistances moyennes des ciments de Vassy admis aux travaux de la ville de Paris et qui servent de comparaison lors de l'admission de nouveaux ciments.

	Résistance à l'arrachement par centimètre carré après une immersion de						
	2 jours	7 jours	28 jours	3 mois	6 mois	9 mois	1 an
Ciment pur . . . . .	7 4	9 4	11	15	20	21	21
Mortier 2/5 . . . . .	2 5	3 5	4 7	7 6	11 1	12 6	12 6
(0 k. 257 de ciment pour 1 k. de sable)							

	Résistance à l'écrasement par centimètre carré après une immersion de			
	2 jours	7 jours	28 jours	3 mois
Ciment pur . . . . .	4 5	62 5	83 7	138 5
Mortier 2/5 . . . . .	5	7	10	27 5

Les ponts et chaussées ne poussent pas ces essais au-delà de 3 mois

En ce qui concerne les essais d'écrasement il faut y attacher beaucoup moins d'importance qu'à ceux d'arrachement, attendu que les presses hydrauliques et les manomètres dont on se sert à Paris sont sujets à des variations qui altèrent les résultats.

#### Les calcaires du Soudan français.

L'une des grandes difficultés dans l'établissement du chemin de fer du Soudan français provient de la nécessité où l'on est de remorquer toute la chaux nécessaire aux constructions.

Tout récemment on a découvert dans la colonie des bancs de calcaire, ceci aux environs de Kayes et de Duignera.

Vu l'intérêt qui s'y rattache, le directeur du chemin de fer du Soudan français a adressé au Laboratoire du Génie Militaire des échantillons de ces calcaires. C'est ainsi que j'ai eu l'occasion de les soumettre à l'analyse et d'en tirer les déductions au point de vue de la nature de la chaux que ces calcaires peuvent fournir.

	Calcaire N° 1 des environs de Kayes		Calcaire N° 2 des environs de Duignera	
	Calcaire	Produit de la calcinati <sup>on</sup>	Calcaire	Produit de la calcinati <sup>on</sup>
Silice. . . . .	5 80	10 44	4 35	7 97
Alumine . . . . .	0 85	1 53	1 30	2 38
Fer. . . . .	0 95	1 71	0 50	0 91
Chaux . . . . .	33 35	59 99	31 00	56 80
Magnésie. . . . .	14 64	26 33	17 42	31 94
Acide sulfurique . . . .	Néant.	Néant.	Néant.	Néant.
Perte au feu . . . . .	44 50		46 00	
	100 09		100 57	

Tout d'abord voici la moyenne de deux analyses chimiques, les résultats n'étant pas les mêmes pour les différentes parties des échantillons de calcaire.

La chaux obtenue par la calcination des calcaires en question est-elle réellement hydraulique ou appartient-elle à la classe des chaux grasses ? La question pour simple qu'elle paraisse l'est moins lorsqu'on envisage la teneur assez forte en magnésie, le calcaire se rapprochant des dolomies ou des chaux magnésiennes. Ces calcaires, tout en ne contenant qu'une faible quantité d'argile peuvent néanmoins donner de bonnes chaux hydrauliques grâce à la forte quantité de carbonate de magnésie. Pour reconnaître si la chaux obtenue par la cuisson du

calcaire bien hydraulique, il n'y aurait qu'à se baser sur l'hydraulicité, sur la prise sous l'eau. Mais précisément, cette détermination de l'hydraulicité est difficile non pas seulement parce qu'il n'y a que peu de matière, que l'on ne peut préciser le degré de cuisson pour comparer à d'autres produits mais surtout vu la présence de tant de magnésie qui modifie totalement les conditions d'hydraulicité, suffisamment, en tout cas, pour ne pas permettre de comparer avec les calcaires ordinaires à faible teneur en magnésie. Quand il s'agit de déterminer l'hydraulicité d'une chaux ordinaire on l'éteint avec la quantité d'eau nécessaire et on transforme en une pâte ni trop ferme ni trop molle, puis, quand la chaleur développée par l'extinction s'est complètement dissipée, on introduit cette pâte dans un moule que l'on immerge à l'eau douce et que l'on abandonne pendant un temps plus ou moins long.

Se basant alors sur le nombre de jours nécessaires à la prise, on désigne la chaux soit comme grasse, soit comme faiblement, moyennement ou éminemment hydraulique. Mais dans le cas particulier des calcaires qui nous occupent le nombre de jours nécessaires à la prise varie extrêmement suivant les modes de cuisson et d'extinction du calcaire de telle sorte qu'il n'est pas facile de constater exactement la prise du produit obtenu, à moins d'entreprendre systématiquement des essais sur une grande quantité de produits. Dans la cuisson des calcaires à température suffisante pour expulser l'acide carbonique, la chaux en excès décompose entièrement l'argile en produisant du silicate et de l'aluminate de chaux; elle agit de même sur le sable quartzéux qui peut exister et qui est plus ou moins attaqué suivant le degré de finesse des grains, mais elle n'exerce aucune action appréciable sur l'oxyde de fer.

En soumettant à la cuisson des calcaires dolomitiques, comme la magnésie a sensiblement les mêmes affinités que la chaux pour la silice et l'alumine, on obtient des silicate et aluminate de magnésie en même temps que des silicate et aluminate de chaux. Mais si pour les calcaires à chaux hydraulique, le degré de cuisson a une influence sur les propriétés du produit obtenu, il en a une bien plus grande pour les calcaires magnésiens. Ce cas se présente notamment quand les calcaires contiennent de l'argile ou du sable très finement disséminé dans une forte proportion de carbonate, de telle sorte que l'action complète de la chaux sur la silice et sur l'alumine puisse se faire avant l'expulsion

totale de l'acide carbonique. Dans ces conditions, en faisant varier le degré de cuisson, on pourra obtenir les mêmes quantités de silicate et d'aluminate, mais avec des quantités de chaux et de magnésie très différentes, la décomposition du carbonate étant plus ou moins complète. Dans les produits d'une cuisson modérée, la proportion des matières susceptibles de faire prise, silicate et aluminate, par rapport à la chaux ou la magnésie en question, pourra être plus grande que dans les produits d'une cuisson complète. La magnésie calcinée obtenue au rouge sombre, donne une matière hydraulique, avec un mélange de sable, mais calcinée au rouge blanc, elle perd cette propriété. Suivant la manière d'ajouter de l'eau au mélange de chaux et de magnésie, on peut obtenir un produit fortement ou moyennement hydraulique. Pour éviter de classer la chaux dans une classe ou dans l'autre en nous basant sur le temps de prise, adressons-nous alors à la composition chimique, à l'indice d'hydraulicité, c'est-à-dire au rapport de la silice et de l'alumine à la chaux. On admet généralement qu'une chaux est grasse quand l'indice est inférieur à 0,10, qu'elle est faiblement hydraulique pour un indice de 0,10 à 0,16, moyennement pour un indice de 0,16 à 0,31, simplement pour un indice de 0,31 à 0,42, éminemment pour un indice de 0,42 à 0,50.

Indice d'hydraulicité du produit de la calcination calculé suivant diverses méthodes.

	Calcaire N° 1 des environs de Kayes	Calcaire N° 2 des environs de Duigeras
$\frac{\text{Silice} + \text{Alumine}}{\text{Chaux}}$	$\frac{10,44 + 1,53}{59,99} = 0,20$	$\frac{7,97 + 2,38}{56,80} = 0,18$
$\frac{\text{Silice} + \text{Alumine} + \text{Fer}}{\text{Chaux}}$	$\frac{10,44 + 1,53 + 1,71}{59,99} = 0,23$	$\frac{7,97 + 2,38 + 0,91}{56,80} = 0,20$
$\frac{\text{Silice} + \text{Alumine}}{\text{Chaux} + \text{Magnésie}}$	$\frac{16,44 + 1,53}{59,99 + 26,33} = 0,14$	$\frac{7,97 + 2,33}{56,80 + 31,94} = 0,11$
$\frac{\text{Silice} + \text{Alumine} + \text{Fer}}{\text{Chaux} + \text{Magnésie}}$	$\frac{10,44 + 1,53 + 1,71}{59,99 + 26,33} = 0,16$	$\frac{7,97 + 2,38 + 0,91}{56,80 + 31,94} = 0,12$

Il est clair que nous ne considérons que l'indice du calcaire calciné et non celui de calcaire proprement dit. Ici intervient la question qui a divisé tant de chimistes. La magnésie doit-elle être comprise avec la chaux dans le dénominateur de l'indice d'hydraulicité ou mise à part, en donnant à la magnésie telle ou telle propriété, favorable ou non suivant les procédés de fabrication et le degré de cuisson. En prenant pour l'indice d'hydraulicité uniquement le rapport de l'alumine et de la silice à la chaux, on

obtient pour le calcaire n° 1 0,20 et pour le calcaire n° 2 0,18. En introduisant les considérations d'autres éléments comme l'oxyde de fer et en prenant non pas seulement les poids bruts des éléments mais leurs équivalents, on serait amené à considérer la même chaux comme faiblement ou simplement hydraulique.

En somme il y a difficulté de se prononcer exactement vu la nature spéciale des *calcaires*, mais il semble qu'ils *peuvent donner de fort bons mortiers*.

Maintenant cette magnésie peut-elle être nuisible ?

Il y a des exemples de désagrégation des mortiers hydrauliques magnésiens, mais qui peut-être ne s'appliquent qu'en cas de travaux tout spéciaux.

Les silicate et aluminat de magnésie se solidifient, en s'hydratant, comme les silicate et aluminat de chaux ; mais leur hydratation semble se faire postérieurement à celle des composés de la chaux.

Il en résulte que les mortiers composés de chaux hydrauliques magnésiennes peuvent, après la prise, éprouver des altérations et des désagréments. Mais pour des matières destinées à des travaux au Soudan français le même inconvénient pourra ne pas exister.

En résumé, les calcaires récemment découverts dans la colonie du Soudan français sont hydrauliques, mais demandent à être cuits et employés avec certaines précautions pour éviter les désagréments ultérieures.

EUG. ACKERMANN.  
Ingénieur-chimiste à Londres.

### DISPOSITIF DE SURETÉ

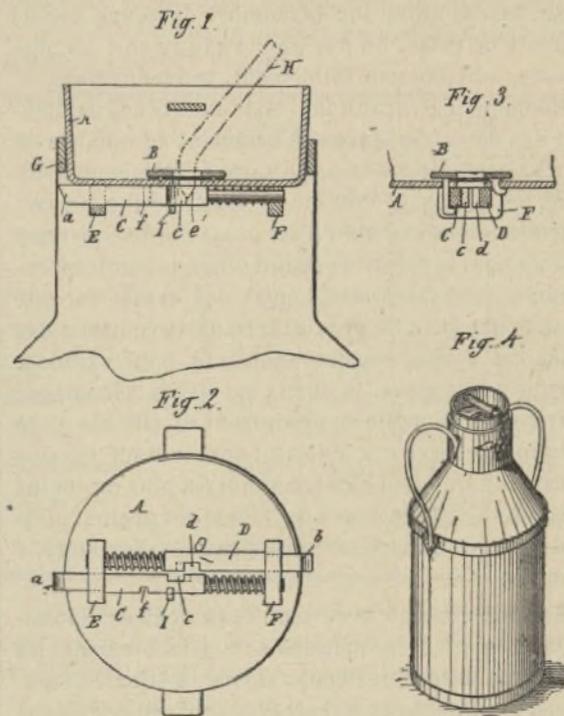
empêchant la fraude dans les pots à lait

par MM. LEVASSEUR et ALEXANDRE

Malgré tous les moyens auxquels les sociétés laitières ont recours pour éviter le mouillage du lait pendant le transport chez les débiteurs, plombage, cachets de cire, etc, cette fraude continue à être pratiquée par certains garçons livreurs au grand préjudice des débiteurs qui se trouvent exposés à des poursuites correctionnelles par suite de vente de lait mouillé. Mais le plus lésé en l'affaire est encore le public.

Une société laitière qui adopterait un système de

fermeture inviolable des pots à lait offrirait donc aux débiteurs une sécurité qui lui donnerait de grands avantages sur les sociétés concurrentes. Malheureusement la réfection d'un matériel très considérable ne va pas sans entraîner une grande dépense devant laquelle reculent les administrateurs. Nous avons eu l'occasion de voir chez Serramabra un système de fermeture très ingénieux qui consiste en un verrou fermant le pot à l'intérieur et qu'on ne peut ouvrir qu'en coupant le plomb dont les empreintes, lettres, figures, peuvent varier à l'infini et chaque jour. Mais l'application de ce système nécessite par pot une dépense de 4 fr. 50, soit pour 100.000 pots environ un demi-million de dépense, sans compter celle du plomb qui se renouvelant chaque jour est à prendre en considération. Dans ces conditions ce système ne semble par avoir grande chance d'être adopté.



Un autre dispositif dû à MM. Levasseur et Alexandre nous paraît plus pratique parce que, tout en assurant l'invulnérabilité des pots à lait, il n'entraîne qu'une modification du couvercle se traduisant par une dépense bien moindre (environ 1 fr. 50 par pot), dépense qui serait rapidement couverte par l'économie en main-d'œuvre, cire, ficelle, etc, qui résulterait de l'adoption de ce système.

Dans ce dispositif, le système de fermeture se compose de deux pènes à ressorts parallèles C D,

diamétralement opposés et placés sous le couvercle A. Ils sont assujettis solidement à celui-ci par les ponts E F.

Les becs *a b* des pènes se placent sous le cercle G du pot lorsque le couvercle A est en place.

Les pènes C D sont munis d'encoches *cd* à plans inclinés et disposées de telle sorte que, lors de l'introduction de la clef H représentée en traits ponctués (fig. 1.), les becs *a b* des pènes C D rentrent sous le fond du couvercle et permettent de soulever celui-ci pour ouvrir le pot.

Le sceau de contrôle se place au-dessous d'une plaque ajourée verrouillée par le système même et est très apparent à l'œil. Il est disposé de telle sorte que l'ouverture ne peut être faite sans le perforer. La sécurité réside en grande partie dans la difficulté de contrefaire le sceau du contrôle qui est en cellulose ou en papier et possède certains caractères chimiques tenus secrets permettant de contrôler instantanément son authenticité.

Pour libérer le cellulose ou le papier qui a été perforé et le remplacer par un autre intact, il suffit d'appuyer sur bec *a* du pêne C, de façon à présenter son encoche *f* devant le crochet I de la rondelle B, ce qui permet de séparer celle-ci du couvercle.

FERDINAND JEAN

## APPLICATIONS DE L'ALUMINIUM

### A l'économie domestique et à l'hygiène militaire

Par Marcel GUICHARD

Les emplois de l'aluminium sont encore très restreints, il semble que l'on n'ait fait jusqu'ici que des essais.

Cependant, depuis le jour où Wöhler l'isola pour la première fois, en 1827, sous forme d'une poudre grisâtre, l'industrie a fait d'énormes progrès. On fabriqua d'abord l'aluminium par l'action du sodium sur le chlorure ou le fluorure double d'aluminium et de sodium. Puis, vers 1883, on commença à employer l'électricité pour extraire le métal de la cryolithe ou de la bauxite, qui sont les principaux minerais d'aluminium. Les procédés électrochimiques se sont bientôt multipliés, et grâce à l'emploi des chutes d'eau comme force motrice, l'aluminium industriel a rapidement baissé de prix. Le prix du kilo était, en 1858, de 112 francs, en 1889, de 50 francs ; il est aujourd'hui de 4 à 5 francs.

Cependant, ses applications ne se multiplient qu'

lentement, parce que l'aluminium tant vanté au début, ne s'est pas montré aussi inaltérable qu'on l'avait annoncé.

Les travaux exécutés depuis quelques années ont réhabilité l'aluminium, ce sont ces travaux que nous avons cru intéressant de résumer ici.

Quelques mots d'abord sur les propriétés de l'aluminium.

*Propriétés de l'aluminium.* — Ce métal blanc, légèrement bleuâtre, le plus léger de tous les métaux usuels (D. = 2,56), est beaucoup plus facile à fondre (600 à 700°) que l'argent, le cuivre, l'or, le fer, le platine. Sa chaleur spécifique et sa chaleur de fusion sont assez considérables, de sorte que le métal fond lentement, et une fois fondu se solidifie et se refroidit de même lentement.

L'aluminium se lamine facilement ; on obtient facilement aussi des fils très fins. On peut l'estamper. Sa dureté n'est pas très considérable, elle est voisine de celle de l'argent, ainsi que de sa ténacité.

Sa conductibilité électrique est beaucoup plus grande que celle du fer. Enfin, il est d'une sonorité remarquable.

L'aluminium pur est presque inaltérable à l'air, moins que l'or et le platine, mais plus que tous les métaux usuels. Les alcalis et l'acide chlorhydrique le dissolvent rapidement, mais les acides organiques n'agissent que faiblement, et l'eau pas du tout.

Son prix est d'ailleurs assez faible maintenant ; à volume égal, il ne coûte pas plus cher que le cuivre.

Ce métal se présente donc avec des propriétés remarquables : très léger, inaltérable, se travaillant facilement.

Malheureusement, ces propriétés sont celles de l'aluminium pur, le métal industriel en diffère quelque peu.

L'industrie n'a encore pu, en effet, parvenir à fabriquer un métal toujours homogène, ni à éliminer totalement les impuretés.

*Impuretés.* — On sait l'influence considérable qu'une très petite quantité de corps étrangers peut avoir sur les propriétés d'un métal. Ainsi, la présence de quelques millièmes de soufre, de phosphore, d'arsenic, de silicium, rend l'acier cassant et aigre. Le manganèse, le tungstène, lui donnent de la dureté et de la ténacité.

Il en est certainement de même de l'aluminium, et les quelques déceptions qu'on a rencontrées dans

ses applications viennent uniquement de ce qu'il renferme en petite quantité des éléments étrangers. Pour éliminer ces éléments étrangers, il fallait d'abord les connaître, et les connaître tous.

Il y a peu de temps qu'on est arrivé à ce résultat. Les premières analyses ne signalent que le fer et le silicium.

Le fer et le silicium sont contenus souvent en quantité considérable dans les minerais d'aluminium, la bauxite et la cryolithe, sous forme d'oxyde de fer et de silice.

La série des traitements que subissent ces minerais ne suffit pas toujours pour les éliminer entièrement.

D'autre part, les différents appareils par lesquels passent les matières en traitement ou l'aluminium lui-même, les creusets, les électrodes, renferment du fer et du silicium qui s'introduisent en petite quantité dans le métal.

En fait, on trouve toujours quelques millièmes de fer et de silicium dans l'aluminium industriel.

D'après les expériences de M. Minet, le fer paraît avoir plus d'influence sur les propriétés physiques du métal que le silicium : la résistance diminue rapidement avec l'augmentation de teneur en fer ; elle est dédoublée pour un aluminium qui contient seulement de 6 à 7 p. 100 de fer. L'aluminium supporte au contraire la présence de 9 p. 100 de silicium sans que sa résistance diminue.

Ces deux impuretés, fer et silicium, et leur action sur les propriétés de l'aluminium sont connues depuis longtemps.

Il n'en est pas de même de plusieurs autres corps étrangers qui se rencontrent dans l'aluminium électrolytique : l'azote, le carbone, le sodium.

En juillet 1894, M. Moissan a montré que si l'on dissout un morceau d'aluminium par la potasse, le gaz dégagé renferme, outre l'hydrogène, une certaine quantité d'ammoniaque, suffisante pour produire un précipité dans le réactif de Nessler. La présence de cette petite quantité d'azote tient à ce que ce gaz peut se combiner à l'aluminium en donnant un azoture qui se dissout dans le métal ; or, cet azote influe sur les propriétés de l'aluminium. M. Moissan a, en effet, trouvé une diminution dans la ténacité lorsque le métal est saturé d'azote.

La présence du carbone à la dose de 0,1 p. 100 environ a été signalée par le même auteur ; elle diminue encore plus la ténacité de l'aluminium. Ce carbone est combiné à l'aluminium sous forme de carbure qui se dissout facilement dans le métal.

Le sodium est l'élément étranger le plus gênant ; il se rencontre toujours en petite quantité ; plusieurs échantillons analysés par M. Moissan renfermaient de 0,1 à 0,3 p. 100 de sodium. Ces échantillons provenaient de la Craz (France), de Neuhausen (Suisse) et de Pittsburg (Etats-Unis). Le sodium vient du bain électrolytique, qui renferme presque toujours de la cryolithe, fluorure double d'aluminium et de sodium.

La présence de ce sodium a surtout pour effet de rendre l'aluminium très altérable à l'eau. Si l'on y joint la non-homogénéité du métal, on a les deux causes principales de destruction des objets en aluminium qui sont en contact prolongé avec des liquides.

Nous avons eu souvent, dit M. Moissan, l'occasion de constater sur des objets en aluminium estampé, la mauvaise influence de ce manque d'homogénéité. Si l'on abandonne de l'eau distillée dans un semblable vase, on voit, après une quinzaine de jours, se produire de petites piqûres blanches d'alumine hydratée. La tache s'entoure d'une auréole brillante, elle continue de grandir et, si l'on découpe cette partie attaquée, puis qu'on enlève l'alumine hydratée, on voit au microscope qu'il y a là le plus souvent une petite particule de carbone ou d'autre substance qui a formé un élément de pile et qui a désagrégé le métal sur une surface plus ou moins grande. Si au lieu de laisser séjourner de l'eau sur cet aluminium non homogène, on y laisse séjourner une solution saturée de chlorure de sodium, le phénomène s'exagère, et chaque particule de carbone produit une attaque de la feuille d'aluminium suffisante pour la percer. Cette formation de petits éléments de la pile sur la surface de l'aluminium est la grande cause d'altération du métal. Au contraire, avec un métal bien homogène, ne contenant ni azote, ni carbone, ni sodium, aucun point d'attaque ne se produit et l'eau qui a séjourné sur le métal a conservé toute sa limpidité et ne renferme pas d'alumine.

Le même phénomène se présente avec l'alcool étendu d'eau, avec du rhum, par exemple, et dans le cas de l'aluminium de mauvaise qualité, il explique l'attaque de certains bidons, attaque qui peut se produire parfois avec une assez grande énergie.

Je ferai remarquer aussi en terminant que l'aluminium, qui a une grande tendance à former un couple électrique avec tout autre métal, ne devra jamais être employé que seul.

Une partie de fer ou de laiton au contact de l'alu-

minium produira toujours, en peu de temps, l'oxydation du métal et sa transformation en alumine. Tous les industriels qui ont eu à mettre en œuvre de grandes surfaces d'aluminium ont reconnu, par expériences, et à leurs dépens, la généralité de cette décomposition.

La facilité d'attaque par l'eau de l'aluminium en contact avec un autre métal, doit faire abandonner toute soudure de l'aluminium autre que la soudure autogène, qui n'a pas encore été réalisée, pratiquement.

En particulier, les soudures à base d'étain donnent de très mauvais résultats, ainsi que M. Riche l'a démontré :

« Il paraît rationnel de renoncer à l'emploi d'alliages d'étain, même riches en aluminium, pour les soudures, car ils s'attaquent aussi et, au moment de la soudure, il se formera des liquatons qui auront pour résultat d'accroître en certains points la teneur en étain et de constituer des alliages très attaquables par l'eau. »

M. Hugounenc, de son côté, a signalé l'attaque facile de l'aluminium du commerce placé simplement en contact avec d'autres métaux dans l'eau.

Toutes ces recherches donnent l'explication des insuccès obtenus dans les applications de l'aluminium.

*Applications.* — Ces applications sont déjà assez nombreuses ; son action réductrice énergique sur les oxydes métalliques le fait employer dans la métallurgie du fer pour éliminer l'oxyde de fer qui se forme dans le Bessemer ; il a ici plusieurs avantages sur le manganèse.

On a fait en aluminium un grand nombre d'objets d'orfèvrerie, de bijouterie ou d'objets usuels ; clefs, ronds de serviettes, porte-plumes, services de table, montres, etc... Il peut, dans nombre de cas, remplacer le laiton, l'argent, le fer, le zinc, l'étain.

En Russie on l'a employé pour le ferrage des chevaux, pour la confection de fils télégraphiques et, en Amérique, pour la couverture des maisons.

On a essayé de l'utiliser dans la construction des navires de la marine des Etats-Unis ; en constatant l'action corrosive de l'eau de mer sur un aluminium qui contenait certainement des impuretés signalées plus haut, on a déconseillé son emploi.

Des expériences de M. Balland ont été favorables à l'aluminium.

« Il résulte de nos expériences, dit-il, que l'aluminium peut être employé avec avantage à la con-

fection des ustensiles servant aux usages domestiques. L'air, l'eau, le vin, la bière, le cidre, le café, le lait, l'huile, le beurre, la graisse, l'urine, la salive, la terre, ont moins d'action sur lui que sur les métaux ordinaires (fer, cuivre, plomb, zinc, étain).

Le vinaigre et le sel marin l'attaquent, il est vrai, mais dans des proportions qui ne sauraient compromettre son emploi.

Si l'on tient compte de sa légèreté extrême autant que de sa résistance aux agents atmosphériques, on comprend tout le profit que le ministère de la guerre pourrait en tirer, en particulier pour le service des vivres, des ambulances, de la télégraphie, sans compter les objets multiples qui, allégeant la charge du soldat, permettraient à un moment donné, d'augmenter sa réserve de cartouches.

Après de nouvelles expériences sur les ustensiles en aluminium employés dans l'armée, M. Balland dit :

Dans les conditions ordinaires de la vie du soldat, les ustensiles en aluminium offrent une résistance suffisante à l'usure et aux frottements, ainsi qu'à l'action du feu, des mets et des liquides. Le métal prend une teinte moirée, mais le poids après quatre mois n'a pas varié d'une façon notable. Les aliments étant souvent renouvelés, leur contact avec le métal est, en réalité, de courte durée.

La commission de l'aluminium créée au ministère de la guerre par M. de Freycinet, en 1892, à la suite d'un rapport de M. Moissonnier, a fait faire un grand pas à la question de l'aluminium. Le but de cette commission était d'étudier la substitution de l'aluminium au fer-blanc, dans la fabrication des objets de campement et d'équipement. Après avoir, avec beaucoup de soin, étudié la composition de l'aluminium industriel et ses propriétés, elle fut amenée à exiger des fabricants un aluminium très pur, aussi exempt que possible de silicium et de fer, et à perfectionner l'outillage nécessaire pour obtenir d'une seule pièce, par estampages et recuits successifs, les quarts, gamelles et bidons. Grâce aux efforts de la commission, le corps expéditionnaire de Madagascar a pu expérimenter 15.000 collections d'ustensiles d'aluminium ; les résultats ont été très satisfaisants, ainsi que le constate M. Moissan, membre de la commission, dans le rapport qu'il vient d'adresser au ministre de la guerre. Nous reproduisons ici ses conclusions :

« Parmi les différentes questions abordées par la

commission de l'aluminium, celle qui a fourni jusqu'ici les meilleurs résultats est la fabrication des objets de petit équipement, gamelles individuelles, gamelles pour quatre hommes, marmites, bidons et quarts.

L'industrie française est aujourd'hui à même de fournir, par estampage, ces différents objets en tôle d'aluminium.

Les ustensiles d'aluminium présentent de réels avantages sur leurs similaires en fer-blanc. D'abord la légèreté, ensuite la facilité d'entretien, l'inoxidabilité du métal qui ne laisse aucun mauvais goût aux aliments, la non-toxicité de l'alumine qui peut se produire parfois, la plus grande rapidité de cuisson des aliments et enfin la suppression des étamages et des soudures.

Ces résultats, qui n'avaient pu être obtenus dans les premières fabrications, sont dus à une plus grande pureté de métal, réduisant au minimum les actions électro-chimiques au contact des liquides et des préparations usuelles, à sa meilleure préparation et aux choix d'alliage permettant un estampage plus facile et donnant plus de résistance à l'allongement. Si la commission a été arrêtée pendant un certain temps par la difficulté d'obtenir un métal convenable et des ustensiles d'une bonne fabrication, elle possède aujourd'hui des données précises sur la valeur des ustensiles en aluminium qui ont été unanimement préférés aux ustensiles en tôle.

La fabrication de l'aluminium prend d'ailleurs actuellement en France un développement qui permet d'espérer de nouveaux et meilleurs résultats.

C'est avec une réelle satisfaction que la commission vient d'apprendre par les rapports des corps de troupes ayant participé à l'expédition de Madagascar, que les ustensiles en aluminium ont donné de bons résultats pendant toute la durée de cette campagne, même à bord, où ils ont subi sans préservation d'aucune sorte, l'action de l'atmosphère saline et parfois le contact de l'eau de mer. »

Ainsi la substitution de l'aluminium au fer-blanc dans l'équipement des fantassins paraît chose résolue. Il ne faut pas croire cependant que le soldat surchargé en campagne en sera le moins du monde allégé : on augmentera sa charge en cartouche, voilà tout. Mais ce qui l'intéresse, c'est la suppression de l'étamage qu'on néglige de renouveler aussi souvent qu'il le faudrait pour les appareils de fer-blanc.

Les applications pratiques de l'aluminium vont

maintenant augmenter avec rapidité ; sans doute, ce métal, qu'on a présenté, il y a quelques années, comme le métal de l'avenir, n'a pas de quoi justifier l'enthousiasme avec lequel on l'a accueilli.

Le métal de l'avenir, c'est le plus résistant des métaux, c'est encore le fer.

Les industriels ont beaucoup fait ; les recherches chimiques et, en particulier, celles de M. Moissan, en signalant toutes les impuretés à éviter, montrent ce qui reste à faire.

D'ici peu, de légères modifications aux procédés actuels de fabrication ou l'invention d'une méthode d'affinage, permettront d'obtenir un métal toujours homogène et suffisamment pur à prix assez bas. L'aluminium offrant alors ses propriétés physiques : légèreté, inaltérabilité, malléabilité, occupera, par ses applications nombreuses, parmi les métaux usuels une des plus belles places.

## DEUXIÈME CONGRÈS DE CHIMIE APPLIQUÉE (Suite)

### ÉTUDE SUR LE DOSAGE DES TANNINS EN GÉNÉRAL

Par M. E. AGLOT

Les nombreuses méthodes proposées pour le dosage des tannins reposent toutes sur la comparaison des effets observés, avec la substance à doser et le tannin pur de la noix de galle, traités dans des conditions identiques.

Elles peuvent être ramenées aux types suivants :

1. — Par liqueurs, titrées à l'aide de tannin pur de la noix de galle. Détermination de la quantité de ces liqueurs, nécessaire et suffisante pour qu'il n'y ait plus effet produit dans le liquide éclairci par filtration ou repos : Fehling (gélatine et alun), Schulze (gélatine et sel ammoniac), Haudtke (acétate de fer), Wagner (sulfate de cinchonine), Gerland (émétique).

2. — Précipitation par un excès de liqueur titrée et détermination de cet excès par les méthodes ordinaires, Fleck (acétate de cuivre).

3. — Par absorption de l'oxygène du tannin (Monier-Lowenthal) ou par action de l'iode (Ferd. Jean).

4. — Précipitation complète par excès de réactif, reprise du précipité par un dissolvant et dosage dans ces solutions par le procédé précédent (Carpenè, Ferdinand Jean, Sisley).

5. — Absorption par la peau ou cordes de violon, et pesées de la peau ou cordes avant et après (Aimé Girard, Ferd. Jean).

6. — Absorption par la peau et dosage avant et après,

par les procédés du n° 4, parla détermination des densités, ou enfin par pesées des extraits secs (Muntz, Ferdinand Jean, Hammer).

L'étude critique de ces divers procédés a été faite trop souvent déjà et par des analystes autorisés, pour qu'il soit utile d'y revenir.

Je me bornerai à observer qu'en égard à l'incertitude du terme final, tout au moins pour un certain nombre de ces procédés, les chiffres qu'on obtient pour une même solution de tannin pur sont un peu différents les uns des autres.

Quand il s'agit d'une solution de matière tannante quelconque, ces différences s'accroissent notablement. A la cause ci-dessus viennent s'ajouter d'autres causes plus importantes : Les solutions de cette nature sont habituellement très colorées et la fin de l'opération plus difficile à apprécier ; d'autre part, l'acide tannique est toujours accompagné de substances étrangères, dont on ne connaît que très imparfaitement la nature et les effets, ayant une action variable, d'un réactif à l'autre. De telle sorte qu'une manière tannante étant donnée, le même opérateur employant successivement toutes les méthodes, ne trouverait pas les mêmes chiffres. Il en est *a fortiori* ainsi d'opérateurs différents.

Aucun de ces procédés n'a été jugé assez simple pour être universellement admis ; il en résulte un manque d'unité qui rend quelquefois difficiles les transactions commerciales et incohérentes les tables de teneurs des matières tannantes diverses publiées par les auteurs.

*Méthode optique* (1). — Cette méthode procède par précipitation et appréciation de l'opacité qui dépend de la teneur. L'opacité est mesurée par l'épaisseur de tranche trouble nécessaire pour intercepter la vue d'une lumière.

Le mode opératoire est rapide (cinq minutes, solution faite) ; il est assez simple pour être à la portée des moins initiés (Rapport de la Société industrielle du Nord de la France) et donner des chiffres concordants.

Quant aux résultats en eux-mêmes, ils valent ce que valent les précipitants choisis.

L'albumine et la cinchonine ne précipitent que l'acide tannique et sont sans action sensible sur les non-tannins, aussi donnent-ils généralement pour la même matière tannante des chiffres comparables.

La cinchonine, d'un emploi moins facile à régulariser que l'albumine, n'a été conservée que pour le dosage de certains tannins, notamment de l'acide caféotannique qui n'a pas d'action sur l'albumine.

Le fer, en solution acétique, atteint les non-tannins.

(1) Appareil Aglot.

Si cette particularité a ses inconvénients elle a aussi une utilité spéciale dont il sera question plus loin.

L'albumine ne précipitant pas les non-tannins, donne le dosage relatif de l'acide tannique, c'est-à-dire : qu'étant donné un poids de tannin pur de la noix de galle produisant un effet déterminé, dans l'espèce un effet de lactescence, on admet que la quantité du tannin d'une matière tannante quelconque a le même poids quand elle produit le même effet.

Cette hypothèse plus ou moins plausible, mais tout aussi plausible pour la méthode optique que pour les autres n'a pu être vérifiée d'une manière directe, en isolant en solution, soit par l'alcool fort (Lowe) soit par l'acétate de zinc sur-ammoniacal (Sisley) l'acide tannique d'une manière tannante donnée, en le pesant à l'aide du procédé Aimé Girard (cordes de violon) et le dosant par la méthode à l'albumine.

Les expériences que j'ai faites dans ce but, eu égard aux difficultés que j'ai rencontrées dans l'application du procédé Aimé Girard ne m'ont pas donné des résultats me permettant de tirer des conclusions certaines. Elles sont à reprendre, comme il serait bon de les reprendre en se plaçant au point de vue des méthodes ordinaires les plus usitées.

En l'état on doit se contenter de dosages par comparaison d'effets. Mais encore faut-il rendre, dans tous les cas, ces effets comparables, c'est-à-dire éliminer toutes les causes étrangères qui pour une même teneur peuvent les modifier, ou tout au moins définir ces modifications et fixer les corrections correspondantes à faire subir aux résultats qu'elles ont rendus inexacts.

Il serait assurément utile de procéder à cette étude pour toutes les méthodes usitées, je me suis contenté de la faire pour le procédé optique par l'albumine et l'acétate de fer.

Les matières tannantes à doser se présentent sous les formes 1° naturelle, à l'état solide, (bois, écorce) à l'état liquide (vins) ; — 2° Extraits fabriqués solides ou liquides ; — 3° Jus de tannage.

L'acide tannique qu'elles contiennent se trouve donc associé dans ces divers états, à des substances étrangères telles que acides, bases et sels de diverses nature et provenance dont l'action peut se faire sentir sur l'effet résultant de l'acide tannique, le seul dont il faille tenir compte si l'on veut conserver au procédé sa rigueur nécessaire.

*Influence des acides.* — On en trouve, dans les vins, les jus de fosse, et quelquefois dans les extraits où ils sont introduits pour en éclaircir la couleur. Les matières colorantes de ces extraits virent en effet, au sombre avec les alcalis, et au clair avec les acides. On em-

ploie généralement l'acide sulfurique, mais en quantité très faible.

Dans les vins, on rencontre : l'acide acétique, malique, tartrique et divers autres acides organiques.

Dans le jus des fosses, pour la presque totalité, les acides acétique et lactique, provenant de la transformation des matières qui accompagnent les tannins, en contact prolongé avec l'air et les peaux.

*Acide acétique.* — Méthode à l'albumine.

Le dosage à l'albumine se pratique de la façon suivante :

Dans un flacon jaugé de 50 cc. on met 25 cc. d'une liqueur d'albumine préparée comme il est dit d'autre part, puis 10 gouttes d'acide acétique au 1/20, 5 à 10 cc. de la solution de tannin, et après repos on remplit au trait de jauge avec une dissolution de sel marin à 23° B

Il se produit une opalescence proportionnelle à la teneur qui est mesurée par l'épaisseur nécessaire pour intercepter la vue d'une lumière. L'épaisseur observée est inversement proportionnelle à l'opalescence et par suite à la teneur.

Si on appelle E l'épaisseur correspondante à la teneur Q, on a :  $E \times Q = C$ .

C est une constante qu'on détermine à l'aide d'une liqueur titrée de tannin pur.

Étant donnée une solution quelconque, C étant déterminé, il suffira d'obtenir E pour avoir Q. — Le dosage se réduit donc à une simple visée.

*Expériences A.* — Si, après avoir mis dans le flacon jaugé les 23 cc. d'albumine et 10 gouttes acide acétique au 1/20, on ajoute 10 gouttes de cet acide pur et qu'on termine l'opération comme il est dit plus haut, il se produit un louche dont l'intensité est égale à celle qui résulterait de l'action de 6 m/m de tannin en solution.

Cette intensité reste sensiblement la même avec 5 et 2 gouttes d'acide.

— Si, à 10 cc. d'une solution de tannin à 2 gr. 5 au litre on ajoute 5 gouttes d'acide acétique cristallisable et qu'on opère avec 5 cc. de cette liqueur, on obtient une lactescence mesurée par le chiffre 19 obtenu à l'appareil. 57. 19 étant la constante de liqueur d'albumine employée 57.19 : 19 = 3 gr. 01 la teneur au litre déduite, (acidité en acide sulfurique 13 gr.).

La teneur réelle, en raison de l'augmentation de volume est 2, 46. L'action de l'acide acétique s'est donc manifestée par un écart en plus de 0 gr. 55 soit 22 %.

— Si on ajoute 2 gouttes d'acide (acidité 5 gr. 2), le chiffre lu à l'appareil pour 5 cc. est 21 et la teneur correspondante. . . . . 2,72  
La teneur réelle correction faite est. . . . . 2,48  
l'effet additionnel correspondant à. . . . . 0,24 soit 9 %

Avec une goutte (acidité 2 gr. 6) l'effet additionnel obtenu de la même façon est égal à. . . 0,11 soit 4 % d'où il faut conclure que, si l'action isolée de l'acide acétique cristallisable, dans les limites observées, produit sensiblement le même trouble dans le même temps, l'effet produit quand il est associé au tannin est proportionnel à la quantité introduite (1).

*Acide lactique.* — Les effets observés sont sensiblement les mêmes.

*Acide sulfurique.* — La quantité nécessaire et suffisante pour produire le résultat cherché dans les extraits est trop faible pour que sa présence donne lieu à un écart sensible.

A 25 cc. d'un tannin à 2 gr. 5 au litre ayant ajouté une goutte d'acide pur l'épaisseur est restée égale à celle obtenue sans addition d'acide.

*Acide tartrique.* — Son action est analogue à celle de l'acide acétique, mais elle se manifeste par des écarts plus forts. J'ai opéré avec une solution d'acide tartrique et un compte-gouttes tel que 1 goutte de cet acide valant 0 cc. 07 équivalait à 0 goutte 67 d'acide acétique pur.

— A 10 cc. de tannin à 2 gr. 5 au litre, j'ai ajouté 7 gouttes de la solution tartrique.

Volume augmenté. . . . .	40,49	teneur réelle . . . . .	2 gr. 38
Acidité au litre. . . . .	13 gr. 06		
Épaisseur pour 5 cc. . . . .	16 gr. 2	teneur déduite	3 gr. 90
		en plus. . . . .	1 gr. 52

soit 60 %  
= 10 cc. tannin 3 gouttes 5 acide.  
Acidité = 6 gr. . . . . teneur réelle . . . . . 2.44  
Épaisseur pour 5 cc. 18 . . . . . teneur déduite. . . . . 3.40  
soit 37 %

= 10 cc. tannin 2 g. acide teneur réelle . . . . . 2.46  
Pour 5 cc. épaisseur 19.8 teneur déduite. . . . . 3.20  
Acidité = 3 gr. 69 différence en plus. . . . . 0.74  
soit 29 %

= 10 cc. tannin 1 gr. acide teneur réelle . . . . . 2.48  
Pour 5 cc. épaisseur — 21 teneur déduite. . . . . 2.90  
Acidité 1 gr. 85 . . . . . différence en plus. . . . . 0.42  
soit 16 %

*Bitartrate de potasse ou soude.* — Ce corps agit en raison de son acidité, l'écart allant en diminuant très rapidement quand la proportion du bitartrate diminue.

Pour 4 gr. de bitartrate au litre correspondant à une acidité de 1 gr. 08 l'écart est de 15 %.

Pour 2 gr., acidité 0 gr. 54 — écart 5.6 %.

Pour 1 gr., acidité 0. 27 — écart 2 %.

*Tartrates, sulfates, nitrates, phosphates* (neutres). — Ces sels sont sans action sur les dosages.

Ce fait peut être démontré, soit directement, en ajoutant ces substances à une solution de tannin, soit en

(1) L'écart absolu pour la même quantité d'acide augmente avec la teneur de tannin sans cependant il y ait proportionnalité.

saturant les acides correspondants contenus dans une solution, par de la soude ou de l'ammoniaque. Dans ce dernier cas, on peut laisser subsister une très légère acidité sans changer le résultat d'une manière appréciable.

*Acétates, lactates* (neutres). — Ils exercent une action inverse de celles de leurs acides.

1. — Dans 10 cc. de tannin à 5 gr. au litre on a mis 24 gouttes acide acétique au 1/20 (volume d'une goutte = 0 cc. 06) et 26 gouttes d'ammoniaque 1/2 al (1 goutte = 0 cc. 076).

1 goutte acide acétique au 1/20 équivaut à 1 goutte 45 d'ammoniaque 1/2 al.

Le volume de la solution de tannin est devenu 13.41 et la teneur correspondant au litre 3 gr. 72.

Acidité initiale au litre. . . . . 4 gr. 8.

Acidité finale. . . . . 1 gr. 2.

Épaisseur lue p. 5 cc. 16.5, teneur correspondante 3 gr. 54 (1) au litre.

Trop faible de gr. 18.

2. — Dans 10 cc. de tannin 28 gouttes acide acétique 1/20 et 26 gr. ammoniaque 1/2 al.

Volume final 13 cc. 63 teneur correspondante 3 gr. 66.

Acidité initiale. . . . . 5 gr. 7.

Acidité finale. . . . . 2 gr. 08.

Épaisseur lue pour 5 cc. 16.5 teneur déduite 3.54.

Trop faible de 0. 12.

3. — 5 gouttes acide acétique pur, équivalent à 50 gouttes au 1/20<sup>m</sup>, 2 gouttes ammoniaque pure équivalent à 37 gouttes 8 ammoniaque 1/2 al.

Volume final 10 cc. 26 teneur correspondante 4.87

Acidité initiale. . . . . 13 gr. 14.

Acidité finale. . . . . 6.20.

Épaisseur pour 5 cc. 11.5. Teneur déduite 4 gr. 82 égale à la teneur réelle à 0.05 près, écart dans la limite des erreurs d'opération.

4. — à 25 cc. d'une solution de tannin à 2 gr. 5 au litre on a ajouté 0 cc. 13 ou 5 gr. acide acétique pur équivalent à 72 gr. 5 ammoniaque 1/2 al.

0 cc. 5 ou 9 gr. soude à 16° B équivalent à 63 gr. 25 ammoniaque 1/2 al.

Volume 25 cc. 63. Teneur correspondante 2 gr. 47

Acidité initiale. . . . . 5 gr. 35

Acidité finale. . . . . 0.53.

Épaisseur pour 5 cc. 28, teneur déduite 2 gr. 09, trop faible de 0.38.

5. — Dans 25 cc. de ce tannin 3 gouttes acide acétique pur, 4 gouttes soude à 16° B.

(1) Dans le cours de ce travail on trouvera des constantes ; différentes ce fait tient à ce que j'ai employé des liqueurs d'albumine différentes.

Volume final 25.30, teneur réelle 2.47.

Acidité initiale. . . . . 3.22.

Acidité finale. . . . . 1.06.

Épaisseur pour 5 cc. 26. 5. Teneur déduite 2.2, trop faible de 0.72.

6. — Tannin 25 cc. acide acétique pur 3 gouttes, soude à 16° 2 gouttes.

Volume 25 cc. 20, teneur 2 gr. 48.

Acidité initiale. . . . . 3.22.

Acidité finale. . . . . 2.14.

Épaisseur pour 23. Teneur déduite 2.52 trop fort de 0.04.

7. — Tannin 25 cc. acide 12 gouttes. Soude à 16° B, 6 gouttes.

Volume 25.63, teneur réelle 2.43.

Acidité initiale. . . . . 12 gr. 82.

Acidité finale. . . . . 6 gr. 48.

Épaisseur pour 5 cc., 23.8. Teneur déduite 2.46.

*A suivre.*

## INDUSTRIE DES VERNIS

### Fabrication de Résinates et Linoléates métalliques (Suite).

#### III. — Emploi des résinates précipités comme siccatifs, succédanés des gommes résines, etc.

##### 1° Résinate de magnésie.

Ce résinate est employé principalement comme succédané des gommes résines.

La solution de résinate de soude, préparée comme il a été décrit précédemment, peut être précipitée, soit par le sulfate, soit par le chlorure de magnésium. Ces deux sels, dans certaines industries, constituent des sous-produits qu'il est facile de se procurer dans des conditions avantageuses.

On peut aussi dissoudre les oxydes ou carbonates de magnésie naturels, qui sont extrêmement répandus, soit dans l'acide sulfurique, soit dans l'acide chlorhydrique en ayant soin de saturer la totalité de l'acide libre.

Les meilleurs solvants du résinate de magnésie sont les huiles légères de houille. Il est soluble aussi dans l'alcool concentré, et trouve ainsi son emploi dans la fabrication des vernis à l'alcool.

Il peut aussi être employé comme succédané des gommes résines de qualité inférieure, dans la fabrication des vernis gras; car il dissout aisément dans l'huile de lin chaude, mais comme le vernis

ainsi obtenu ne jouit pas de propriétés siccatives, il est bon de le mélanger à 1 ou 2 pour cent d'un sel de manganèse siccatif, tel que le résinate ou le linoléate.

#### 2<sup>o</sup>. Résinate de chaux

Dans ce cas les résines acides sont précipitées par addition d'un sel de chaux, qui est préparé par neutralisation d'acide chlorhydrique à l'aide de carbonate de chaux (marbre ou craie). Le chlorure de calcium obtenu à l'aide du marbre est presque pur, tandis que celui fabriqué à l'aide de la craie contient du fer, de l'alumine, de l'acide phosphorique, etc. ; mais ces impuretés peuvent être éliminées presque en totalité, par addition d'un peu de soude caustique à la solution neutre.

On agite soigneusement, puis on laisse déposer le précipité, après quoi la liqueur claire peut être décantée ou filtrée. Le chlorure de calcium, qui est obtenu en grande quantité comme sous-produit dans la fabrication des alcalis, peut aussi être employé avec avantage.

Les propriétés du résinate de chaux sont semblables à celles du résinate de magnésie, mais il n'est que faiblement soluble dans l'esprit de bois. Son principal emploi est comme succédané des gommes résines dans la fabrication des vernis gras comme avec le résinate de magnésie, les propriétés siccatives ne sont obtenues que grâce à l'addition de 1 à 2 % de résinate de manganèse.

#### 3. Résinate de baryte.

Le résinate se prépare en précipitant le résinate de soude par une solution de chlorure de baryum. Ce dernier est obtenu par neutralisation, de l'acide chlorhydrique par du carbonate de baryum (witherite).

Le résinate de baryum est plus cher que le résinate de chaux, non seulement à cause de son prix plus élevé, mais en ce qu'il exige une quantité double de précipitant.

Si nous supposons la constitution des deux résinates être la même, le poids atomique du calcium étant 40 et celui du baryum étant 137, le résinate de chaux correspondant à 144 parties de chlorure de calcium contiendra 97 parties de métal en moins, sous forme d'hydrate métallique, que celui correspondant à 244 parties de chlorure de baryum. Donc, d'après cela, la même quantité de résine est combinée sous forme de résinate avec un plus grand poids d'oxyde métallique, dans le cas du résinate de baryum.

On a remarqué que plus le poids atomique du métal combiné était élevé, plus le résinate obtenu était dur et insoluble, remplissant ainsi beaucoup mieux les qualités et conditions d'une vraie gomme résine.

#### 4. Résinate de zinc.

Ce résinate est fabriqué en précipitant une solution de résinate de soude obtenue comme il a été indiqué précédemment, par une solution de chlorure de zinc.

Cette solution de zinc peut être obtenue par dissolution du zinc dans l'acide chlorhydrique, jusqu'à neutralisation complète de ce dernier.

Le principal emploi de ce résinate est comme succédané des gommes résines. Il ne communique que peu ou pas de propriétés siccatives aux vernis, et est très difficile à dissoudre dans les dissolvants volatils. Il est cependant soluble dans l'huile de lin.

On peut, au lieu du chlorure, employer le sulfate de zinc (couperose blanche).

Il n'est pas certain que le résinate de zinc présente beaucoup d'avantages, comme succédané des gommes résines sur le résinate de chaux, et il a de plus l'inconvénient d'être d'un prix plus élevé.

#### 5. Résinate de manganèse.

Ce résinate est d'une telle valeur, non seulement comme siccatif, mais comme succédané des gommes résines, que nous étudierons plus en détail sa fabrication.

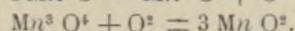
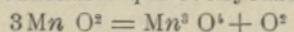
Le manganèse métallique est un métal cassant, d'une coloration gris rougeâtre, que l'on obtient difficilement, en chauffant ses oxydes naturels avec du charbon de bois. Le manganèse métallique finement divisé a une telle affinité pour l'oxygène qu'il décompose l'eau à la température ordinaire, avec dégagement de gaz hydrogène.

Afin de le préserver de toute oxydation, on le conserve dans des tubes scellés, ou sous une couche de naphte. Cette affinité énergique du manganèse métallique et de ses composés pour l'oxygène, constitue en grande partie la valeur industrielle des minerais de manganèse.

Cette valeur est de plus fortement augmentée par le fait que les composés oxygénés du manganèse, dans de certaines circonstances, cèdent facilement une partie de leur oxygène en se réduisant en oxydes inférieurs, lesquels, au contact de l'air, réabsorbent de l'oxygène et se convertissent à nouveau en oxydes supérieurs.

Les propriétés siccatives, que les sels et les oxy-

des de manganèse communiquent aux huilessou- mises à l'ébullition, dû contact avec eux, sont dues au fait que ces oxydes et ces sels sont aussi facilement réductibles que réoxydables.



#### 6. Bioxyde de manganèse (Pyrolusite).

Cet oxyde est la principale source des différents sels de manganèse. Non seulement c'est le plus important, mais aussi le plus répandu des minerais de manganèse. Il se présente ordinairement sous forme de masses lourdes compactes, quelquefois ayant une structure fibreuse ou radiée. Sa couleur va du noir au gris acier foncé et très souvent il salit les doigts. Il laisse sur la porcelaine non vernissée, une trace grise. Les autres minerais de manganèse donnent une trace brune.

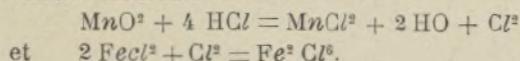
Lorsqu'il est chauffé seul, il dégage des quantités considérables d'oxygène et se convertit en oxyde salin  $Mn^2O^3$ . La pyrolusite pure a un poids spécifique de 4,9.

Dans le commerce, on la trouve ordinairement sous forme de poudre noire, grossière, composée d'un mélange de bioxyde, de sesquioxyde et de monoxyde, contenant du quartz, du felspath, du carbonate de chaux, etc.

A cause de ces impuretés, il est nécessaire de déterminer la quantité de bioxyde de manganèse réel présent dans le minerai.

#### Analyse du minerai de manganèse.

On pèse un poids déterminé de l'échantillon porphyrisé préalablement au mortier d'agate, on l'introduit dans une capsule et on ajoute un excès de sulfate ferreux et de l'acide chlorhydrique. On agite le mélange et on chauffe. Les réactions suivantes ont lieu :



Le procédé est donc basé sur la transformation du sel ferreux en sel ferrique. Ce procédé est bien connu, il est donc inutile de le décrire plus longuement.

L'excès du sel ferreux est déterminé par une solution décimale de bichromate de potassium.

#### Fabrication du sulfate de manganèse.

Ce sel, possédant une belle couleur rose, est préparé industriellement en chauffant la pyrolusite avec du charbon et dissolvant les monoxydes impurs dans l'acide sulfurique. On ajoute un peu

d'acide chlorhydrique vers la fin de l'opération. La solution ainsi obtenue est évaporée à siccité et le résidu est calciné au rouge naissant, de façon à décomposer le sulfate de fer. Le sulfate de manganèse est filtré, recueilli et séché.

Plusieurs sels siccatifs très importants sont obtenus par double décomposition à l'aide du sulfate de manganèse. Ce sont : le borate de manganèse, l'acétate de manganèse, le résinate de manganèse et le linoléate de manganèse.

#### Résinate de manganèse.

Ce résinate est préparé en précipitant une solution alcaline de résine par le sulfate de manganèse. Le précipité est lavé et filtré. Il se dissout dans l'huile de lin chaude et dans les huiles légères de houille. Il possède des propriétés siccatives très énergiques. Trois ou quatre pour cent, dissous dans l'huile de résine, donnent un produit qui peut être employé comme succédané avec l'huile de lin ; au lieu qu'une quantité beaucoup plus petite dissoute dans l'huile de lin brute, soit directement, soit par dissolution préalable dans les huiles légères de houille, augmente les propriétés siccatives de l'huile de lin, d'une manière remarquable.

Ce résinate donne de meilleurs résultats, dans ses applications, lorsqu'il est obtenu par précipitation, que lorsqu'il est fabriqué par fusion simple. Il est plus homogène et a moins de tendance à contenir des impuretés.

Il doit être séché à une très douce chaleur, et comme il brunit par une trop longue exposition à l'air, on doit raccourcir autant que possible cette phase de la fabrication. Le mieux est de placer le résinate dans un courant d'air modérément chaud.

Si le résinate doit être dissous dans du naphte de goudron de houille et employé sous cette forme comme siccatif, la dessiccation n'a pas besoin d'être poussée très loin.

#### Résinate de cuivre.

Le résinate de cuivre est un de ceux ayant actuellement le plus de valeur.

Afin d'obtenir une bonne coloration ; on choisit la résine la meilleure et la moins colorée. Après dissolution dans une solution alcaline, on précipite avec une solution de sulfate de cuivre. On peut employer d'autres sels de cuivre, mais ce dernier est le moins cher. Il ne doit pas contenir de fer.

Le résinate coloré est ensuite lavé, filtré, passé et séché très soigneusement.

P. TRUCHOT

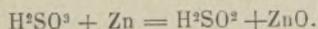
## TEINTURE DES TISSUS

(SUITE)

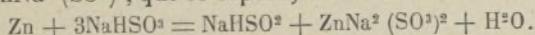
**209.** — *Cuve à la soude (Cuve allemande).* — Cette cuve est préparée avec les substances suivantes : 10 kgs indigo, 60 à 100 kgs de son (ou 10 à 15 kgs de mélasse en remplacement), 20 kgs de cristaux de soude, 5 kgs de chauxéteinte. Elle revient moins cher que celle à la potasse, et elle dure plus longtemps, dit-on. Cependant, elle se dérange plus facilement, quoiqu'il soit toujours plus aisé de l'employer que la cuve au pastel.

**210.** — *Cuve à l'urine.* — Cette cuve d'importance secondaire est employée lorsqu'on opère sur une faible échelle, et se prépare ainsi : à 500 litres d'urine, on ajoute 3 à 4 kgs de sel ordinaire, et l'on chauffe le tout de 50 à 60° cent., pendant 4 à 5 heures, en agitant souvent ; on ajoute alors 1 kg. de garance et 1 kg. d'indigo bien moulu, on agite bien, et on laisse fermenter jusqu'à ce que l'indigo soit réduit. Dans la liqueur, l'indigo blanc se dissout dans l'ammoniaque qui se dégage pendant la fermentation de l'urine.

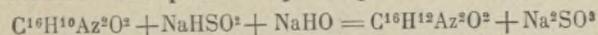
**211.** — *Cuve à l'hydrosulfite.* — L'agent réducteur actif dans cette cuve est une solution d'acide hydro-sulfureux, que l'on peut produire par l'action du zinc sur une solution d'acide sulfureux, selon l'équation suivante :



Dans la pratique, on fait agir le zinc sur une solution concentrée de bisulfite de soude, au lieu d'acide sulfureux ; dans ce cas, la réaction est plus compliquée ; il se produit une solution de  $\text{NaHSO}^2$  et du  $\text{ZnNa}^2 (\text{SO}^3)^2$ , qui se sépare, ainsi :



La réduction de l'indigotine  $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^2$  par  $\text{NaHSO}^2$  est représentée par l'équation suivante :



Habituellement, on ne réduit pas l'indigo dans chacune des cuves séparément, mais on préfère préparer une solution concentrée de l'indigo réduit, et employer cette solution à la préparation et à l'entretien des bains de teinture.

L'hydrosulfite est d'abord préparé en mélangeant une solution concentrée de bisulfite de soude (densité 1,25), avec 1/10 de son poids de poudre de zinc, pendant un temps qui varie d'une demi-heure à une heure, ou bien jusqu'à ce que la solution ne sente plus l'acide sulfureux. La cuve dans laquelle se fait le mélange doit être tenue fermée, et aussi froide

que possible par une immersion dans l'eau, pour empêcher l'oxydation et la décomposition. Pour la même raison, la solution doit être employée le plus tôt possible.

La solution d'indigo réduit se prépare en chauffant à une température de 70 à 75° cent. le mélange suivant : 1 kg. d'indigo, 1 à 1,3 kg. de lait de chaux (contenant 200 grammes de chaux vive par litre d'eau), et la quantité d'hydrosulfite neutre à 36° Tw. (den. 1,18), obtenue avec 8 à 10 kg. de bisulfite de soude. L'indigo se réduit rapidement, et l'on obtient une liqueur jaune-verdâtre, contenant environ 1 kg d'indigo par 10 à 15 litres de solution. Il faut avoir soin d'employer la chaux en quantité suffisante. Pour monter la cuve à l'hydrosulfite, celle-ci est d'abord remplie d'eau chauffée à 50° cent. ; on élimine l'oxygène qu'elle contient naturellement, en ajoutant un peu d'hydrosulfite neutre. On ajoute alors l'indigo réduit, en quantité suffisante pour donner au bain la force voulue, et comme il n'y a aucun dépôt, on peut immédiatement commencer la teinture. On conserve au bain la concentration voulue en ajoutant de nouvelles quantités d'indigo réduit, de la solution mère. La liqueur du bain doit toujours contenir un excès d'hydrosulfite. Elle doit être claire, et avoir une couleur jaune.

Si pour une cause quelconque, il y a oxydation de l'indigo blanc, et si la liqueur devient verdâtre, on ajoute un peu plus d'hydrosulfite, et parfois de lait de chaux, et le tout est chauffé à une température de 70 à 75° cent. pour accélérer la réduction de l'indigo, et ramener la couleur au jaune.

**212.** — *Teinture en cuve d'indigo.* — Tout tissu de laine, avant de passer à la cuve doit toujours être lavé à l'eau bouillante, puis passé à l'eau bien tiède, et pressé. On ne doit jamais le laisser en tas irrégulier après l'ébullition, parce que de là provient une teinture inégale. Non-seulement cette opération du mouillage accélère l'absorption de la liqueur par le tissu, mais elle contribue à une teinture régulière, et empêche l'introduction d'une grande quantité d'air dans la cuve. Le tissu, qui a d'abord été foulé avec du savon, doit être bien lavé à l'eau bouillante, afin d'enlever toute trace de savon, qui provoquerait une teinture nuageuse, irrégulière, à cause du précipité d'un savon de chaux sur le tissu, savon de calcaire qui fait réserve. Avant de commencer la teinture, on doit enlever l'écume à la surface du bain.

S'il s'agit de *laine à l'état de fibre*, on la remue doucement, au moyen de perches, dans la partie du bain

située au-dessus du filet, en ayant soin de ne pas l'amener au-dessus de la surface, et de l'exposer ainsi à l'air. Lorsqu'elle a été travaillée pendant le temps nécessaire pour obtenir l'intensité voulue (soit de 20 minutes à 2 heures), on la retire et on la place dans de solides sacs (sortes de filets faits en ficelles); puis on exprime l'excès de liqueur. On jette ensuite la laine en tas, et on la laisse exposée à l'air jusqu'à ce que la couleur bleue soit parfaitement développée. On rince la laine teinte dans de l'acide sulfurique très étendu, et on la lave dans l'eau, comme cela a été décrit pour la teinture du coton.

Pour la teinture du *fil de laine*, on traite séparément, pendant un temps très court, chaque écheveau dans le bain; on le tord aussitôt, puis on le jette à terre, pour qu'il s'oxyde. Pour obtenir des couleurs foncées, on doit répéter plusieurs fois l'opération entière. Les opérations suivantes du lavage, etc., sont les mêmes que pour la laine à l'état de fibre.

S'il s'agit de *tissu*, après l'ébullition dans l'eau et le refroidissement, comme cela a déjà été indiqué, on le plonge dans le bain, au-dessus du filet, et on l'y remue au moyen de crochets. Il faut avoir soin de ne pas laisser le tissu s'élever au-dessus de la surface afin d'éviter l'oxydation, et par suite, une teinture irrégulière. La durée de cette opération peut varier de vingt minutes à deux heures, selon la force de la liqueur, la texture du drap, et le ton que l'on désire. Dans les teintureries bien organisées, cette opération se fait à la machine. Cette machine se compose essentiellement d'un cadre qui supporte une paire de rouleaux presseurs un peu au-dessous de la surface du liquide. Le tissu est ouvert et on en coud les extrémités de façon à former une bande sans fin. Cette bande passe d'une manière continue dans la liqueur, entre les rouleaux presseurs, jusqu'à ce qu'on obtienne le ton voulu. Les rouleaux sont munis de raclours en fer, ajustés très près, qui empêchent le tissu de s'enrouler autour des cylindres, et le cadre est muni de chevilles guides, qui empêchent le tissu de se porter d'un seul côté. Les rouleaux se meuvent soit à la main, soit à la vapeur. Cet appareil donne une teinture plus régulière, et pour les tissus épais, il fait pénétrer la teinture plus au centre, puisqu'il est possible de régler à volonté la pression des cylindres.

Pour obtenir exactement une teinte de bleu foncé, on teint le tissu dans une cuve, de manière à obtenir une teinte un peu plus claire que celle que l'on désire; on l'en retire, et on laisse la couleur se déve-

lopper par l'exposition à l'air. On opère ensuite avec un bain plus faible, jusqu'à ce que la teinte voulue soit obtenue. Si l'on veut un bleu clair, on travaille le tissu dans un bain faible pendant le temps voulu. Après la teinture, le tissu doit être rincé dans de l'eau acidulée, et bien lavé, comme cela a déjà été mentionné pour la laine à l'état de fibre. Afin d'enlever toute trace d'indigo n'adhérant que faiblement au tissu, on donne, quand cela est nécessaire, un bon lavage au savon et à la terre à foulon, de manière qu'il ne se produise aucune tache sur un mouchoir blanc que l'on froterait à sa surface. En faisant bouillir le tissu, avant la teinture, avec du bois de santal (barwood) ou du camwood, on dit que le bleu se fixe mieux que sans ce traitement. Il résiste mieux au frottement et ne blanchit pas sur les bords coupés, etc. Une simple ébullition dans l'eau tendrait évidemment au même but, qui est de ramollir la fibre, et de lui permettre ainsi d'absorber beaucoup mieux la liqueur du bain. On donne alors à la couleur plus de profondeur et plus de corps en remontant une couleur au chrome à base d'alizarine, ou avec un rouge solide diamine, que par une matière tinctoriale aussi peu solide que le barwood.

S'il s'agit de bruns, de verts, etc., la teinture, dans la cuve au pastel, doit précéder les opérations du mordantage et de la teinture des couleurs ajoutées.

213. — *Application à la soie*. — On ne teint que rarement la soie en bleu cuvé. La chaux a une tendance à la rendre rugueuse au toucher, c'est pourquoi il vaut mieux employer la cuve à la soude ou à la potasse, celle à l'hydrosulfite, ou un bain dans lequel l'indigo est réduit par la poudre de zinc et l'ammoniaque.

214. — *Extrait d'indigo*. — *Carmin d'indigo* [ $C^{16}H^8Az^2O^2 (HSO^2)^2$ ]. Cette matière colorante est le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'indigo.

215. — *Application au coton*. — L'extrait d'indigo n'a pas d'affinité pour le coton, et on ne peut l'employer pour la teinture de cette fibre.

216. — *Application à la laine*. — Le bleu qu'on obtient sur la laine au moyen de l'extrait d'indigo ou du carmin indigo, s'appelait anciennement bleu de Saxe: c'est une couleur bien plus brillante que celle obtenue au moyen de la cuve à l'indigo, mais elle est loin d'avoir la même solidité aux alcalis, même étendus.

La couleur décharge pendant le foulage; elle est

224. — *Emploi du bichromate de potasse.* — Il est bon de connaître les résultats d'expériences suivants sur l'emploi des mordants de chrome.

Ordinairement, on mordance la laine avec 3 0/0 de bichromate de potasse, pour la teinte saturée. L'addition d'acide sulfurique au bichromate de potasse est avantageuse, dans la proportion d'une molécule d'acide sulfurique pour une molécule de bichromate de potasse, soit 1 0/0 acide sulfurique à 168° Tw, et 3 0/0 de bichromate de potasse. Avec cette proportion, on obtient une teinte plus foncée que par le bichromate seul.

Si l'on augmente la proportion de bichromate de potasse, et celle de l'acide sulfurique, on en aperçoit bientôt les effets désastreux. Le noir est faible, la plus grande partie de la matière colorante ayant été précipitée dans le bain. L'addition d'acide tartrique au bichromate de potasse donne des tons plus brillants, mais plus pâles que ceux obtenus par l'addition d'acide sulfurique.

L'addition d'acide oxalique ou de crème de tartre comme auxiliaires, donne aussi des tons plus brillants et plus pâles, mais ils sont moins efficaces que l'acide tartrique.

Employé seul, le bichromate de potasse communiqué au tissu mordancé une couleur jaune olivâtre terne, due à la fixation de chromate de chrome sur la fibre, mais si on a ajouté de l'acide tartrique au bain, la couleur du tissu est vert grisâtre pâle.

D'après ces résultats, il paraît qu'on obtient la teinte la plus brillante lorsque le mordant de chrome est fixé sur le tissu à l'état d'oxyde de chrome, avant d'employer le campêche.

En mordançant avec l'alun de chrome et l'acide oxalique, ou avec l'acide chromique et l'acide tartrique, et teignant en campêche, on n'obtient jamais de vrais noirs violets; mais des bleus très foncés, comparables aux tons foncés obtenus par l'extrait d'indigo.

Lorsque le tissu est mordancé avec le bichromate de potasse seul, ou avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, la présence de craie ou d'acétate de chaux dans le bain de teinture est nuisible. Si l'on a employé l'acide tartrique avec le bichromate de potasse, la présence de l'acétate de chaux est avantageuse, et même absolument nécessaire, surtout si l'on emploie de l'extrait de campêche, car la couleur acquiert beaucoup plus d'intensité.

225. — *Noir à la couperose ou au sulfate de fer.* — On employait autrefois généralement ce noir. Ce-

pendant, il sert encore beaucoup pour les fils de tapis de qualité inférieure, etc.

On emploie deux méthodes: 1° mordantage de la laine, puis teinture. — 2° Mise de la laine dans un bain bouillant de campêche, puis bruniture.

*Exemple de la première méthode.* — On mordance la laine pendant une heure et demie à deux heures dans 4 à 6 0/0 de sulfate de fer, 20/0 de sulfate de cuivre, 8 à 12 0/0 de tartre brut; on retire, on tord, et on laisse le tissu pendant toute une nuit, puis on teint pendant une heure et demie avec 40 à 50 0/0 de campêche.

*Exemple de la deuxième méthode.* — On fait bouillir la laine pendant une heure dans une décoction de 40 0/0 à 50 0/0 de campêche, et 5 à 10 0/0 de bois jaune; on retire, on fait refroidir le bain, et l'on ajoute 4 à 6 0/0 de sulfate de fer, et 20/0 de sulfate de cuivre; on remet la laine, puis on élève la température à 100° cent. en trois quarts d'heure, et on fait bouillir pendant une demi-heure. La première méthode est la plus économique.

La laine mordancée avec le sulfate de fer seul, a une couleur chamois ou brune, due à un dépôt d'un sel basique de fer. Lorsque l'on emploie le tartre, la couleur change à peine. Un auxiliaire bien meilleur encore est l'acide oxalique, employé dans la proportion de 2 molécules pour 1 molécule de  $\text{FeSO}_4$ , juste en quantité suffisante pour empêcher le dépôt sur la laine du sulfate de peroxyde de fer basique. Si l'eau employée n'est pas calcaire, l'addition de 3 0/0 de craie, ou de préférence, d'acétate de chaux, contribue à donner plus d'intensité à la couleur. De même qu'avec le noir au chrome, il est nécessaire d'ajouter un peu de matière colorante jaune au bain de teinture, pour obtenir un noir noir.

Les noirs au sulfate de fer supportent l'action du foulage et du savonnage d'une manière satisfaisante, et résistent mieux que les noirs de chrome à la lumière. Cependant, l'expérience prouve qu'en tant qu'il s'agit de résistance à la lumière, le noir au sulfate de cuivre est le meilleur, de sorte qu'il est très avantageux d'employer le sulfate de cuivre avec le sulfate de fer, ou le bichromate de potasse. Le sulfate de cuivre aidera aussi probablement à développer un noir plus intense, en raison de son action oxydante sur l'hématoxyline du campêche, s'il n'a pas été suffisamment oxydé.

Employé seul, le sulfate de cuivre donne des tons bleu verdâtre. La méthode du mordantage suivi de la teinture donne les couleurs les plus intenses et les plus employées. L'addition de sels de chaux au bain n'a que peu d'avantage.

226. — *Noir Bonsor.* — Ce noir direct, préparé par P. Watinne Delespierre, de Lille, consiste en une pâte noire obtenue en précipitant une solution de campêche à laquelle on a ajouté un alcali, au moyen d'un mélange de sulfate de fer et de sulfate de cuivre.

On ajoute au bain 25 à 40 0/0 de la pâte noire, et environ 2 0/0 à 4 0/0 d'acide oxalique. La laine est teinte à 100° cent. pendant 1 à 2 heures.

Il est essentiel que la solution ne soit pas trop acide, car elle n'abandonnerait pas complètement sa matière colorante. La couleur normale de la solution est brun noir.

Au fur et à mesure que se fait la teinture, la solution devient nécessairement de plus en plus acide, et avant de retirer la laine, il est bon d'ajouter une petite quantité de carbonate de soude pour en neutraliser l'excès.

Pour obtenir un noir jais ou un noir noir, on ajoute une matière colorante jaune convenable, en petite quantité, du bois jaune par exemple, etc.

La liqueur épuisée doit être conservée, et peut servir à nouveau, si l'on y ajoute une nouvelle quantité de pâte noire et d'acide oxalique.

On obtient des noirs excellents au moyen d'un bain unique, en se servant d'un mélange de campêche, de sulfate de fer et d'acide oxalique, fait dans des proportions convenables.

227. — *Les noirs au pastel s'obtiennent en teignant d'abord la laine en bleu cuvé clair au moyen de la cuve, en lavant bien, puis en teignant comme pour les noirs au chrome, ou au sulfate de fer. Si l'on choisit la méthode au chrome, il est bon de mordancer avec l'alun de chrome et l'acide oxalique au lieu du bichromate de potasse, pour éviter l'altération du bleu d'indigo.*

228. — *Violet au campêche (Laine).* — On les emploie peu. On peut les obtenir en mordançant la laine avec 6 0/0 de sel d'étain,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou son équivalent de muriate d'étain, avec 9 0/0 de crème de tartre. On teint dans un bain séparé, avec 3 0/0 de campêche. L'addition de craie ou d'acétate de chaux est nuisible dans ce cas.

229. — *Application à la soie.* — La teinture de la soie en noir a une telle importance que de grands établissements de grande importance ne s'occupent que de cette opération. Au point de vue technique, il faut reconnaître que cette branche d'industrie est arrivée à un degré de perfectionnement très grand, quoique d'un autre côté, il soit regrettable que la pratique de charger la soie, se soit tellement développée. Pour

le noir, on est allé jusqu'au taux de 400 0/0. Avec 100 kgs. de soie grège, le teinturier produit jusqu'à 500 kgs. de soie noire! Le but de la charge est d'augmenter le volume de la fibre de soie, qui s'enfle considérablement, perdant évidemment sa ténacité dans la même proportion. Les autres propriétés précieuses de la soie sont plus ou moins détériorées, et le gain illusoire de l'acheteur est d'avoir moins à payer pour une même surface de soie. Nous ne viendrons pas ici combattre les arguments qu'émet l'industriel en faveur de cette opération, mais on peut dire, non sans raison, que les avantages acquis le sont trop chèrement, et que la résistance de la soie est trop diminuée.

Les différentes méthodes de la teinture en noir de la soie peuvent être classées comme suit :

A. NOIR SUR SOIE CUITE, 5 à 15 0/0 de perte.

I. *Noir pour peluche de chapeau :*

1° On mordance à froid dans du nitroacétate de fer, puis on lave ;

2° On teint dans une décoction de campêche et une quantité suffisante de bois jaune. On ajoute d'ordinaire au bain 1 à 2 0/0 d'acétate de cuivre, et 5 à 10 0/0 de sulfate de protoxyde de fer.

3° On teint à nouveau dans une décoction de campêche et de savon ;

4° Avivage au moyen d'un bain contenant un peu d'huile.

(A suivre).

J. J. HUMMEL.

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

### Emploi du bichlorure de mercure pour le traitement des tubercules de pommes de terre.

Dans une communication à la section de chimie agricole de l'Association belge des chimistes, Alex. Lonay fait ressortir les services rendus, au point de vue du rendement, par le bichlorure de mercure pour le traitement des tubercules de pommes de terre en vue de prévenir des maladies parasitaires. Ainsi qu'on le sait, la maladie de la pomme de terre est due à l'envahissement d'un champignon qui vit dans les tissus de la plante qu'il désorganise au point de vue de l'élaboration des principes ternaires et qui arrête le développement des tubercules.

Le procédé de Alex. Lonay se base sur l'emploi d'un bain stérilisant, consistant en une solution fort diluée de bichlorure de mercure au 1/7.000 environ

dans laquelle on plonge les tubercules, la durée du trempage étant de quelques minutes.

TH. Palmer pense qu'il y aurait lieu d'essayer la solution du biodure au bichlorure de mercure pour le traitement du tuberculose des pommes de terre. Il pense également que l'on arriverait à réduire au 1/40 les quantités de mercure en opérant avec une solution de biodure de mercure dans l'iodure de potassium ou l'iodure de sodium.

#### Arrosage à l'eau de mer pour la conservation des pavés en bois.

Dans une communication à la *Society of Arts* de Londres, Frank Grierson fait ressortir, au sujet des expériences entreprises pour l'arrosage de diverses localités à l'eau de mer, combien cette dernière est précieuse pour le pavage en bois. En effet, l'eau de mer donne à ce mode de pavage la seule qualité qui lui manque, c'est-à-dire qu'il retarde la décomposition des matières putréfiables et prévient la production des odeurs.

#### Clarification et exploitation des eaux d'égout.

L'*Industrie* de Bruxelles parle des procédés usités pour la clarification des eaux d'égout à Richemond, dans le voisinage de Londres.

Avant d'arriver aux pompes, les eaux traversent des grillages qui retiennent les corps solides entraînés.

En pénétrant dans le corps de pompe, l'eau se trouve mélangée à la sortie avec du lait de chaux, et le tout est refoulé dans les tuyaux de décharge à la sortie desquels est ajouté un mélange de sulfate d'alumine et de charbon. Les eaux arrivent ainsi dans des réservoirs de dépôt dont le bord supérieur forme un déversoir par lequel l'eau claire s'écoule, tandis que le dépôt reste.

A cette phase de l'opération, les eaux sont suffisamment clarifiées pour pouvoir être écoulées à la Tamise; mais pour obtenir un degré de clarification encore plus grand, on les filtre sur des lits composés de couches de terre végétale, de gravier, de sable et de charbon. A la sortie de ces filtres, l'eau est assez épurée pour pouvoir, mêlée à l'eau du fleuve, être considérée comme parfaitement potable.

Le dépôt solide qui reste dans les réservoirs a de 50 à 75<sup>mm</sup> d'épaisseur. On y ajoute assez d'eau pour que la hauteur atteigne 0,15 à 0,20 m. Comme le fond des réservoirs est disposé avec une inclinaison de 1<sup>m</sup>60, on peut faire écouler le dépôt dans un autre réservoir, où il est soumis à un nouveau traite-

ment tandis que l'eau qui surnage est reprise par les pompes, mélangée de lait de chaux, et subit les mêmes opérations que les eaux provenant directement des égouts.

Les dépôts sont élevés dans des récipients où ils sont encore additionnés de chaux et pressés, pour faire écouler la plus grande partie de l'eau qu'ils contiennent; ils sont ainsi convertis en masse solidemesurant 0,90m de côté sur 35mm. d'épaisseur.

A cet état, ils n'ont aucune odeur nuisible; on les met en tas sans inconvénient; on les utilise comme engrais.

Il y a des terrains dans les comtés d'Essex et de Kent pour lesquels cette matière convient très bien et donne de bons résultats. En outre, les dépôts dont nous venons de parler, même étant pressés de manière à être entièrement secs, sont fréquemment utilisés comme remblais. Somme toute, on n'a pas une aussi grande difficulté à s'en débarrasser qu'on pourrait le croire.

#### Chapeaux légers en soie artificielle recouverte de gélatine,

*Dinglers Polytechnisches Journal* publie une note dans laquelle il fait ressortir les avantages des chapeaux légers à base de soie artificielle, fabriqués par le procédé de D. Lehne et venant des fabriques d'Argovie, en Suisse.

Ces chapeaux, qui ressemblent beaucoup à ceux de paille, ont sur eux l'avantage d'être bien plus légers et aussi plus brillants et moins susceptibles de s'abîmer à la pluie.

On assemble les fils de soie que l'on recouvre d'une couche de gélatine rendue insoluble, par un des procédés connus, ensuite ces fils de soie sont dressés pour la fabrication des chapeaux.

#### Recette pour l'imperméabilisation des tissus.

Le brevet allemand N° 88012 pris par Amos donne un procédé pour rendre les tissus imperméables, à l'aide d'une solution à 0,5% dans le benzène d'oléate et de stéarate d'alumine soit purs, soit mélangés de matières grasses.

Ce poids convient en particulier pour les tissus apprêtés, sensibles à l'action de l'eau.

#### Silicate de soude pour le traitement du jute.

Grothie préconise dans le *papier zeitung* l'emploi du silicate de soude pour le blanchiment du jute.

On fait bouillir dans la solution et on procède à une série de lavages à l'eau chaude, puis à l'eau froide.

**Traitement de la soie à l'aldéhyde formique.**

D'après le brevet allemand N° 87288, Ris Hermer améliore la soie brute par un traitement à l'aldéhyde formique soit à l'état gazeux, soit en solution. La soie ainsi préparée serait en général plus résistante et supporterait en particulier les divers traitements à chaud.

**Composition pour fibres artificielles.**

Dans le brevet allemand N° 88225 A. Millar produit des fibres artificielles en traitant des morceaux de gélatine à l'aldéhyde formique et au bichromate de potasse. Après concentration, on étire en fils en faisant passer sous pression à travers un vase dont le fond est muni de fines ouvertures, puis on dessèche et on expose à l'action de la lumière. On obtient ainsi des fils imperméables.

La maison Schering a pris un brevet analogue le N° 88114 pour l'imperméabilisation de papier susceptible de servir pour les bandages antiseptiques.

**La vicine est un glucoside et non un alcaloïde.**

Divers auteurs, entr'autres Beilstein, classent parmi les alcaloïdes la vicine, substance retirée des fèves.

Or, il paraît que c'est un glucoside d'après les essais de Ritthausen, décrits dans les bulletins de la Société chimique de Berlin. En effet, la vicine donne du sucre par l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué.

Cette solution a cristallisé au bout de quelques années et Ritthausen considère le sucre formé comme un mélange de glucose et de galactose.

**Procédé de préparation d'azotites alcalins.**

Le brevet allemand N° 89444, pris par Paul, est une préparation des azotites alcalins.

On fond dans une chaudière en fonte 50<sup>k</sup> d'azotate de soude avec environ 12<sup>k</sup> de soude caustique à 70 % de Na<sup>2</sup>O. On y ajoute en petites portions et en agitant 3<sup>k</sup> 5 de soufre pulvérisé, ensuite 12<sup>k</sup> de soude caustique et à nouveau 3<sup>k</sup> 5 de soufre. On chauffe jusqu'à ce que la masse fluide soit absolument claire et on arrête l'opération aussitôt que l'on voit que la teneur en azotite cesse d'augmenter, ce que l'on constate par prélèvement et par dosage de petites portions.

**Extraction du cyanogène du gaz d'éclairage et des gaz des fours à coke.**

Drehschmédt a pris un brevet pour l'extraction du cyanogène du gaz d'éclairage et des gaz de fours à coke, à l'aide d'un mélange d'oxyde de fer et des carbonates des métaux des terres alcalines. Ce mélange, dans la proportion de 1 de fer pour 1 à 2 de métaux de terres alcalines, se transforme en cyanure double. On trouvera une description détaillée de ce procédé dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*.

**Procédé de raffinage du fer basé sur une insufflation préalable de gaz ammoniac.**

La *Deutsche Chemiker Zeitung* résume ainsi qu'il suit le nouveau procédé de raffinage du fer dû à Ennis. En faisant agir l'oxygène sur le fer, pour l'oxydation du soufre et du phosphore, il y a des pertes dues à l'oxydation du fer; pour l'éviter, on fait agir au préalable sur le métal fondu du gaz ammoniac chaud qui se décompose en hydrogène et en azote. L'hydrogène se combine avec le carbone, le silicium, le soufre et le phosphore. L'azote n'ayant que peu d'affinités pour le fer se dégage avec les produits de la combustion.

**Poudre Dickson**

Cette nouvelle poudre consiste en un mélange d'azotates de métaux de terres alcalines, de farine prussiate jaune, d'acide picrique, de chlorate de potasse et d'ammoniac.

Voici sa composition, d'après la *Deutsche Chemiker Zeitung* :

Azotate de baryte, 40 %; farine, 6,66 %; prussiate jaune, 6,66 %; acide picrique, 32 %; chlorate de potasse 6,66 %; ammoniac, 8 %; noir de fumée 1 %.

Le mélange est granulé et traité à du pétrole qui a été raffiné successivement à l'acide azotique, l'acide sulfurique et l'ammoniac.

**Explosifs Nahnsen.**

Ces explosifs comprennent une addition à la nitroglycérine de créosote ou d'autres dérivés du benzène et du phénol. Cette addition abaisse son point de congélation d'environ 20° c. Seulement avec l'accroissement dans la proportion de créosote, la sensibilité diminue. On y remédie par des

additions de salpêtre et de poudre de charbon de bois

Un bon mélange consiste, d'après la *Deutsche Chemiker Zeitung*, en 25 % de nitroglycérine, 1 % de collodion, 45, 1 % de créosote, 5,5 % de bicarbonate de soude, 53 % de carbonate de potasse, 9 % de farine. — On peut trouver excessive la proportion de créosote.

#### Emploi justifié du béton d'asphalte.

Dans la *Elektrotechnische zeitschrift*, Lindeck traitant de la conductibilité électrique des ciments, de leurs mortiers sableux et de leurs bétons, préconise l'emploi du béton d'asphalte pour isoler les rails qui servent aux tramways électriques.

#### Balles pour fusils aux alliages de fer et de tungstène.

*Dinglers polytechnische journal* traite d'après la *Zeitschrift für berg Hütten-und maschinen-industrie* de l'emploi du tungstène dans la fabrication des balles pour fusils. Le poids spécifique relativement élevé de ces balles permettrait d'en réduire les dimensions.

Le major bavarois Mieg insiste sur les avantages qui en résulteraient au point de vue humanitaire.

Toutefois, la question est loin d'être mûre.

#### Procédé de préparation de la colle forte à l'aide de l'acide sulfureux liquide.

R. Kissling, parlant dans *Chemiker-Zeitung* de l'industrie de la colle forte en Allemagne, s'étend sur le procédé de Grillo et Schröder de Neumühl-Hamborn.

Ce procédé est basé sur l'emploi de l'acide sulfureux liquide pour la transformation du phosphate tribasique des os en sel dibasique, rendant ainsi l'attaque du produit non seulement plus aisée, mais bien plus complète.

Kissling pense que ce nouveau procédé n'aura pas beaucoup d'avenir industriel, car il entraînerait de trop grands changements dans le matériel, l'acide sulfureux liquide n'étant pas encore un corps d'un maniement facile.

#### Cas de précipitation incomplète du sulfate de baryte.

Dans le *Geitschrift für analytische chemie*, R. Fresenius et E. Hintz font ressortir par des résultats d'expériences que la précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de baryum n'est pas com-

plète dans des solutions ou trop acides ou trop chargées de chlorure de sodium ou d'ammonium.

Au contraire, la précipitation complète du baryum par l'acide sulfurique s'effectue sans difficulté.

#### Analyse du fromage.

Dans le *Zeitschrift für analytische chemie*, A. Stutzer traite de l'analyse du fromage.

Pour les divers dosages autres que ceux des cendres qui sont déterminées par simple calcination dans un creuset de platine, l'auteur mélange 1 partie de fromage à 4 parties de sable quartzeux bien lavé.

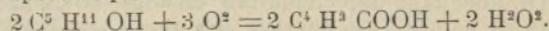
L'azote total est déterminé par la méthode de Kjeldahl.

L'auteur a reconnu que l'hydrate de cuivre ne convient pas pour la précipitation des matières albuminoïdes en présence des peptones. Il emploie l'acide phosphotungstique pour la séparation des caséines, des albuminoïdes et de leurs premiers produits de décomposition encore assimilables d'avec les amides sans valeur telles que la tyrosine, la leucine. Il détermine l'azote existant à l'état de sels ammoniacaux par distillation avec du carbonate de baryte.

#### Transformation de l'alcool amylique en acide valérianique et en eau oxygénée sous l'influence de l'air et de la lumière.

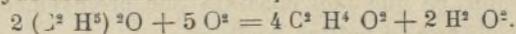
Richardson, Ph. Z. EC. Fortey fait à la *Chemical Society* de Londres une communication intéressante concernant l'action de la lumière sur l'alcool amylique.

Alors que les alcools méthylique, éthylique, propylique et butylique ne semblent pas se modifier, même par une exposition prolongée, l'alcool amylique, au bout de quelques jours déjà, prend une réaction acide et renferme une certaine proportion de peroxyde d'hydrogène. D'après les essais de l'auteur, il y aurait formation d'acide valérianique d'après l'équation :



Si l'alcool amylique employé par les auteurs était pure, ces essais sont véritablement fort curieux.

Les mêmes chimistes ont constaté la formation de peroxyde d'hydrogène dans l'action de la lumière sur l'éther. Dans ce cas, il y aurait formation d'aldéhyde conformément à l'équation :



L'aldéhyde se transformerait ensuite en acide acétique.

**Action sur l'amidon de l'aldéhyde formique.**

Dans la *Pharmaceutische Zeitung*, Claassen nous parle d'un produit qu'il a obtenu en faisant agir l'aldéhyde formique sur l'amidon. Ce corps, qu'il désigne sous le nom d'*amyloforme*, est une poudre blanche et inodore, insoluble dans les divers dissolvants et doué de propriétés réellement antiseptiques.

Claassen en préconise l'emploi en chirurgie.

Je pense que si ce corps est réellement doué de propriétés antiseptiques, il y aurait lieu d'en essayer l'introduction dans la composition d'appâts pour tissus d'une certaine valeur.

EUG. ACKERMANN.

**BREVETS D'INVENTION**

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

261 511 — 23 novembre 1896. — **Wilhem.** — **Procédé pour transformer l'acide phosphorique des phosphates tribasiques naturels en acide phosphorique soluble dans le citrate.**

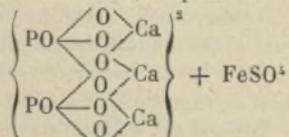
La transformation des phosphorites en combinaisons solubles dans le citrate peut s'opérer au moyen de sulfates cristallisant avec 7 molécules d'eau.

Ces sulfates font, avec les phosphorites, des combinaisons dont la formation n'est pas basée sur l'action de l'acide phosphorique libre; la réaction chimique se produit déjà à une température tellement basse (250° C.) que, ni dans le cas de la combinaison ferrique, ni dans celui de la combinaison magnétique, il ne peut être question de la mise en liberté de l'acide.

On se sert donc de sulfates de fer et de magnésie, cristallisant avec 7 molécules d'eau; on les mélange, pulvérisés et en quantités appropriées, avec les phosphorites naturelles pulvérisées et on expose le mélange dans un four, à une température modérée.

La réaction, qui donne lieu à une combinaison dans laquelle l'acide phosphorique est contenu, à l'état de solubilité dans le citrate, se produit à environ 250° C.

Pour produire la combinaison soluble dans le citrate, il ne faut, pour 2 molécules de phosphate de chaux, qu'une molécule de sulfate, d'après la formule :



ou, quand il s'agit de magnésie, en poids, 310 parties de phosphate de chaux pour 60 parties de sulfate.

Une matière, qui convient tout spécialement pour transformer ainsi les phosphorites, est fournie par les

résidus de grillage des pyrites, attendu que (abstraction faite de la partie non attaquée de pyrites), ils contiennent le soufre existant à l'état de sulfate de protoxyde.

261 540 — 23 novembre 1896. — **Cross.** — **Perfectionnements dans la fabrication de l'alcali-cellulose.**

On peut avantageusement traiter la matière sous pression : dans ce but, on place la cellulose (pâte, chiffons ou papier), dans un digesteur, composé ou doublé d'une matière résistant à l'acide; on la recouvre par un acide étendu, par exemple, par cinq fois son poids d'acide sulfurique aqueux, soit une ou deux parties de H<sup>2</sup>SO<sup>6</sup> pour 100 parties d'eau; après avoir hermétiquement fermé le digesteur, on porte la température, par l'emploi de la vapeur, ou autrement, à 130° ou 140° C., et on l'y maintient pendant quelques minutes.

On écarte alors la source de chaleur, on laisse échapper la vapeur jusqu'à ce que la pression soit ramenée à celle de l'atmosphère et on enlève la matière traitée.

Par l'une ou l'autre de ces méthodes, la cellulose est obtenue dans un état de désagrégation.

On la lave alors pour enlever l'acide et on l'amène par un filtre-pressé ou autrement dans un état tel qu'elle contienne 50 0/0 d'humidité.

La masse est alors traitée, à l'aide d'une meule verticale, avec une solution de soude caustique, en proportions convenables, de manière à obtenir un produit qui est l'*alcali-cellulose*, contenant de 40 à 50 0/0 de cellulose, 10 à 12 0/0 d'alcali, et 50 à 38 0/0 d'eau. Elle est donc dans un état pulvérulent très favorable au traitement avec le sulfure de carboné pour la préparation du sulfocarbonate.

Quoique, sous ce traitement acide, la cellulose subisse des changements moléculaires, elle n'en conserve pas moins ses propriétés caractéristiques essentielles et le sulfo-carbonate, qui en dérive, possède des caractères qui ne peuvent se distinguer de ceux du sulfo-carbonate dérivé de la cellulose sous sa formule normale et fibreuse.

261 625 — 25 novembre 1896. — **Schultz.** — **Procédé de préparation du benzol et autres hydrocarbures aromatiques analogues.**

Après avoir retiré du goudron des houilles les benzol, toluol, xylol, naphthaline et anthracène qu'il renferme, on introduit les résidus huileux dans les cornues, portées au rouge, munies, dans ce but, d'un dispositif aspirateur convenable.

Ceci peut être réalisé avantageusement en faisant arriver sous forme d'un jet très fin, les résidus huileux dans les dites cornues ou fours à coke, portés au rouge, ou bien en les y introduisant sous forme de vapeur; on peut encore en imprégner du coke ou du charbon qu'on introduit ensuite dans ces cornues ou ces fours. Les va-

peurs, qui se produisent et qui renferment maintenant des hydrocarbures aromatiques précieux, tels que les benzol, toluol, xylol, naphthaline, anthracène, par suite de la décomposition des résidus huileux, sont ensuite éloignées de ces chambres chauffées par des dispositifs abducteurs, c'est-à-dire condensées, puis on retire, de la manière ordinaire, les hydrocarbures précieux des produits de condensation.

De cette manière et dans l'exploitation ordinaire, on gagne des quantités bien plus grandes d'hydrocarbures aromatiques importants qu'avec le procédé usuel.

261 708 — 30 novembre 1896. — **Hargrave.** — **Procédés de purification et de déodorisation du beurre et de toutes les matières grasses.**

On désagrège d'abord la matière à traiter et on la divise en petites parcelles; puis on la soumet à l'action de l'eau en filets, en pluie, ou en courant, pour nettoyer intimement, pour pénétrer et purifier la masse de particules désagrégées.

On fait fondre la matière grasse dans un récipient approprié, puis on la fait couler le long d'une auge, ou conduit incliné, où elle est soumise à l'action d'un ou de plusieurs courants d'eau froide. Cette opération a pour but de diviser la masse en granules, entraînés par le courant d'eau dans un récipient où ces mêmes granules viennent flotter à la surface d'une couche d'eau froide.

On a disposé au-dessus du récipient, dans lequel flottent les granules, une série de pommes d'arrosoir à travers lesquelles de l'eau froide est refoulée, ou peut tomber en filets ou en pluie sur la matière grasse qui flotte.

Ce traitement est continué pendant un nombre d'heures qui varie suivant la qualité ou la nature du beurre en traitement.

Quand le beurre est suffisamment purifié, on le retire du récipient; il est alors parfaitement inodore et agréable au goût. La masse granulée, purifiée, peut enfin être travaillée, battue ou autrement traitée, de toute façon appropriée, pour la ramener à l'état marchand.

261 736 — 28 novembre 1896. — **Braly, Legat, Tachauer et Delpey.** — **Allumettes hygiéniques, inexplosibles, sans aucun phosphore et s'enflammant sur toutes les surfaces.**

Ces allumettes sont fabriquées avec une pâte inflammable, exempte de matières toxiques, ainsi composée:

1° On commence par préparer la colle de la manière suivante: dans une certaine quantité d'eau froide, on met 5 à 6 parties de bonne colle de peau. Cette dernière absorbe l'eau et augmente de volume. Après un trempage d'environ 12 heures, on enlève l'eau, qui n'a pas été absorbée, et on fait dissoudre la colle sur un bain-marie. Quand ce liquide atteint 40 à 45°, on l'ad-

ditionne avec 1 1/2 partie d'acide pyroligneux ou acétique;

2° Dans cette colle tiède, on introduit les produits suivants, préalablement pulvérisés et mélangés à l'état sec, en remuant toujours le mélange:

6 à 7 parties d'hyposulfure de plomb;

2 1/2 à 3 1/2 parties de gomme Botany-Bay;

5 à 6 parties de verre pulvérisé;

1 à 2 parties de baryte nitrique;

0,25 à 0,50 parties d'azotate de strontiane, que l'on peut remplacer par une égale quantité de soufre orangé provenant des pyrites thallifères;

0,15 à 0,25 parties de sel gemme;

3° A ce mélange, on ajoute en remuant toujours: 20 à 25 parties de chlorate de potasse, préalablement pulvérisé et tamisé;

4° On fait passer ensuite la pâte ainsi préparée dans un malaxeur, et cela, à plusieurs reprises, afin que le mélange de tous ces corps soit aussi intime que possible.

Ainsi préparée, la pâte inflammable est appliquée, comme d'habitude, à l'une des extrémités des tiges préalablement enduites de soufre orangé (provenant des pyrites thallifères), de paraffine ou de stéarine.

Pour rendre les allumettes moins hygroscopiques, inexplosibles et leur donner un plus bel aspect, il suffit de tremper l'une de leurs extrémités dans une laque quelconque, composée, par exemple: de gomme sandaraque, de térébenthine de Venise et de colophanes dissoutes dans l'alcool et colorées avec une couleur quelconque.

261 862 — 3 décembre 1896. — **Mehner.** — **Procédé de fabrication de gaz cyanogène au moyen de cyanures, avec régénération de ces cyanures.**

L'inventeur résout, d'une manière spéciale, le problème posé en électrolysant du cyanure en fusion et incandescent, par exemple, en opérant sur du cyanure de baryum au moyen d'une cathode de charbon, et en amenant à celle-ci de l'azote, sous forme de gaz, qu'elle porte en même temps à l'incandescence.

Par suite du travail électrolytique, le cyanure de baryum se décompose en gaz cyanogène, qui se dégage à l'anode, et en baryum, qui se rend à la cathode. De cette manière, à la cathode se rencontrent en même temps: du baryum, du carbone incandescent et de l'azote; et, il se forme du cyanure de baryum qui retourne dans la matière en fusion. Le baryum n'abandonne donc pas l'appareil dans lequel s'opère continuellement la régénération du cyanure, pourvu qu'on prenne soin de remplacer l'azote et aussi de remplacer le carbone consommé.

Pour effectuer l'opération, on commence par porter à l'incandescence la cathode de charbon, et on la maintient suivant qu'il est nécessaire, en fournissant une quantité de courant électrique appropriée à la section transversale de la cathode employée; et, l'azote, em-

ployé comme gaz générateur, peut être amené facilement, c'est-à-dire qu'on peut l'emprunter à l'air.

Le cyanogène gazeux, obtenu, peut, de la manière connue, trouver son application par la fabrication de l'ammoniaque et autres produits chimiques.

261870 — 7 décembre 1896. — **Otto Beyer.** — **Procédé pour fabriquer une cire pour toutes sortes de récipients.**

On obtient cette cire, insoluble dans l'eau et l'alcool, en fondant de la paraffine, de la cérésine, des résines et en traitant partiellement ces corps avec l'hydrate de calcium.

On doit faire attention que les proportions de chaque corps soient prises de telle manière que, par la paraffine, la pâte obtienne l'élasticité nécessaire, et que par l'addition de la cérésine, elle obtienne le point de fusion voulu, tandis que l'on n'ajoute de la résine que pour obtenir une bonne adhésion.

Le traitement de la pâte fondue avec l'hydrate de calcium produit une saponification partielle. Au moyen de ce savon résineux, on évite la formation de la moisissure et des champignons, ce qui fait que la cire n'est pas nuisible à la santé.

262 116 — 24 novembre 1896. — **Henry Bradley Mac Kenna.** — **Procédé et appareil propres au traitement des hydrocarbures tels que la térébenthine etc., pour la production de substances cristallines.**

On prend une série de récipients appropriés, construits en matières résistant aux acides et communicants entre eux. Il sont reliés par des tubes à joints hermétiques avec un appareil producteur de gaz acide chlorhydrique, qui peut être produit par l'un quelconque des procédés connus.

Ce gaz passe alors dans les tubes de récipients par les tubes de raccord et agit sur un petit courant capillaire de térébenthine (de préférence d'Amérique) ou d'un autre hydrocarbure isomère, ou d'huile avec l'oxygène de l'air et le courant gazeux HCl.

Parfois le courant capillaire d'huile est suffisant ; mais avec les huiles hydrocarbonées plus lourdes qui peuvent être employées — isomères de la térébenthine — il est préférable d'employer un appareil pulvérisateur projetant les huiles dans l'appareil à gaz. Grâce à l'action combinée du gaz HCl et de l'oxygène contenu dans l'air, qui se trouve dès l'origine dans les récipients, une action chimique rapide, constituée en principe par une chloruration et, en partie, par une oxydation, s'effectue aux dépens de l'oxygène atmosphérique.

C'est ce qui détermine le changement des huiles en une substance cristalline qui se dépose dans les récipients ci-dessus décrits.

Les cristaux sont traités dans un appareil de dessiccation, dans le but d'éliminer les huiles superflues res-

tant dans les solutions acides qui peuvent s'être formées durant la première opération. Ces cristaux, une fois séchés, sont ensuite lavés avec de l'eau contenant une quantité suffisante d'alcali ou de terre alcaline pour neutraliser tout acide qui peut y être resté mécaniquement attaché.

On place ensuite des cristaux dans un grand alambic en métal, en porcelaine, ou autre matières, et on les soumet à un courant direct de vapeur dans des récipients de toutes dimensions, formes ou matières, mais de préférence en porcelaine ; les cristaux épurés s'élèvent avec la vapeur introduite et se condensent dans de gros tubes reliés à la tête de l'alambic. On les recueille purs, à l'état neigeux, dans ces tubes et on les soumet à la dessiccation ; ainsi purifiés, ils peuvent être fondus dans un bain et sublimés sous une forme équivalente au camphre du Japon ; ils conviennent alors pour tous les usages auxquels cette matière est employée.

Pour certains usages, le succédané de la fleur de camphre est recueilli directement des tubes de condensation et placé dans des récipients coniques ouverts à la partie inférieure, tels que ceux employés dans le raffinage du sucre. On fait filtrer lentement le camphre, saturé de succédané de camphre, à travers les cristaux, de la même manière qu'on opère dans le raffinage du sucre, dans le procédé connu techniquement sous le nom de « *terrage* ». La solution employée, étant saturée de succédané de camphre, ne peut dissoudre aucun des cristaux, mais elle a pour effet d'enlever toute traces d'impuretés, d'huile, d'humidité, ou de toutes autres impuretés solubles qui peuvent rester distribuées mécaniquement parmi les cristaux.

262 179 — 14 novembre 1896. — **Sefton.** — **Procédé de résolution et récupération du caoutchouc vulcanisé.**

On place le caoutchouc vulcanisé dans un réservoir contenant un liquide hydrocarbonique, tel que le naphte de goudron de houille, la benzine ou le bisulfite de carbone. On bouche hermétiquement le réservoir et on soumet le contenu à une température supérieure à 78° C, pendant 7 jours environ.

Le réservoir peut être chauffé par une méthode ordinaire quelconque, par exemple, à l'aide d'une chemise de vapeur.

Le caoutchouc qui, à la fin du procédé, est dans un état liquide et maniable, retient les matières vulcanisantes qu'il contenait avant l'opération ; il peut ensuite être coulé dans des moules ou traité d'une manière quelconque.

262 298 — 18 décembre 1896. — **Moison.** — **Transformation du chlorure de calcium en acide chlorhydrique et en chaux.**

L'invention consiste à traiter dans un four le chlo-

rure de calcium en fusion ignée et pulvérisée par de la vapeur d'eau surchauffée.

Au contact de la vapeur, si le chlorure de calcium a été divisé d'une façon suffisante, il se produit une réaction chimique qui convertit le chlorure de calcium en acide chlorhydrique et en chaux.

Dans la pratique, il faut un four à la partie supérieure duquel sont disposées des plaques évaporatoires à bords relevés, inclinées vers le centre du four et chauffées par dessous. C'est sur ces plaques que l'on fait arriver la solution de chlorure de calcium qui se répand et se concentre dans des chaudières plates, placées plus bas. Le chlorure est desséché, puis brassé mécaniquement; il tombe ensuite dans des creusets, allongés en rigoles, où il éprouve la fusion ignée et coulé par des tubes débouchant dans le four. De la vapeur est amenée dans cet endroit: au contact de cette vapeur, il y a dégagement d'acide chlorhydrique et le résidu de la réaction est constitué par de la chaux.

Des organes convenables, adaptés au four, permettent la condensation de l'acide chlorhydrique dans des réservoirs ou récipients spéciaux.

262 503 — 24 décembre 1896. — De Gatschkowski. — **Nouvel acide dit « acide sulfoborique. »**

Ce nouvel acide a des propriétés toutes spéciales qui le destinent à des usages variés; il peut avantageusement être substitué à l'acide sulfurique, car son emploi est sans danger. Il jouit des propriétés de l'acide sulfurique, mais son action est plus lente. On peut s'en servir notamment pour les piles, les accumulateurs, pour faire de l'acide azotique, etc.

Voici comment on l'obtient :

On prend 150 g. d'acide borique aussi pur que possible, puis on verse lentement dessus, en remuant, 150 grammes d'acide sulfurique. Il se forme une pâte qu'on laisse reposer pendant 2 ou 3 jours.

Cette pâte durcit et devient dure comme de la pierre, qu'on concasse de façon à la pulvériser. Pendant le broyage, on verse lentement et continuellement 450 g. d'acide sulfurique; on obtient un liquide qui a l'apparence du lait.

On chauffe ce liquide jusqu'à ce que l'aspect laiteux disparaisse et que la solution soit claire. Elle est alors prête à être employée.

262 331 — 18 décembre 1896. — Julien Mack. — **Nouveau procédé de conservation des produits alimentaires.**

La mise en œuvre de cette invention est des plus simples: suivant le produit à conserver, on fait usage de capsules gélatineuses, de formes variables, dans lesquelles on loge le produit à conserver et que l'on ferme ensuite au moyen d'un peu de gélatine liquide, lorsque la capsule est complètement pleine.

L'inventeur insiste particulièrement sur l'application

de son procédé pour les truffes et les moutardes en pâte. Dans le cas des truffes, on les introduit chacune séparément, ou plusieurs ensemble, dans une capsule ayant une forme appropriée et que l'on ferme ensuite, sauf une petite ouverture ménagée à la partie supérieure et qu'on utilise pour introduire la sauce devant servir à conserver le produit, puis on ferme l'ouverture avec un peu de gélatine.

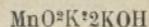
Pour consommer le produit, il suffit de briser la capsule et d'en extraire le contenu.

Mais, qu'elle est donc *cette fameuse sauce conservatrice* qui fait venir l'eau à la bouche? C'est ce que l'inventeur oublie totalement de nous faire connaître!

262 558 — 26 décembre 1896. — Fœrster. — **Procédé de fabrication d'un nouveau sel à base de potasse et de manganèse dit « Acerdol ».**

On mélange intimement et à chaud de la potasse et du manganèse finement pulvérisé, qu'on oxyde le plus possible par un râblage permanent sur sole oxydante. L'oxydation est facilement reconnaissable à la couleur que prend le mélange. A ce moment, on retire la matière, qui durcit en refroidissant; on la concasse, on la broie et l'on met à dissoudre dans de l'eau très pure.

On décante ou on filtre le liquide vert, ainsi obtenu; on l'évapore jusqu'à ce que la masse devienne sirupeuse et, par refroidissement, il se forme des cristaux brillants, de formule :



que l'on dessèche après égouttage. Ces cristaux sont entièrement solubles dans l'eau qu'ils colorent en vert.

Ce sel est un oxydant énergique dont les applications peuvent être nombreuses, au point de vue du blanchiment, de la désinfection; en un mot, il peut trouver son emploi dans tous les cas où les corps oxydants sont utilisés.

262 601 — 28 décembre 1896. — Société Joseph Turner et Co limited. — **Procédé de fabrication des dérivés de la pipéridine, de la tétrahydroquinoléine et de leurs homologues.**

Ce procédé consiste à faire réagir la pipéridine, la tétrahydroquinoléine et leurs homologues avec des phénols organiques, des éthers phénoliques, des oxacides, des nitro-phénols et des nitro-acides.

Ces corps sont obtenus par réaction des molécules entre elles (une molécule de chaque), soit en présence, ou non d'un dissolvant convenable, avec ou sans l'emploi de la chaleur.

*Exemple:* 12,4 kg. de gaïacol sont dissous dans 8,5 kg. de pipéridine dans un récipient qu'on peut avantageusement munir (ce n'est pas nécessaire) d'un appareil réfrigérant convenable; car l'action chimique dégage une chaleur considérable.

Après un certain temps, le contenu du récipient de-

vient solide, plus particulièrement si on introduit dans le liquide quelques petits cristaux de composé. Le produit, ainsi obtenu, est recristallisé dans un dissolvant convenable; dans ce cas, on peut se servir d'un mélange de benzol et d'essence de pétrole.

Les cristaux obtenus sont des aiguilles ou plaques incolores de dimensions considérables, solubles dans l'eau et la plupart des résidus, devenant blanches en séchant. Le point de fusion de ces cristaux varie de 79 à 81° C.

Le composé peut être également obtenu à l'état pur en dissolvant la pipéridine dans de l'éther, le gaiacol dans le benzol et en mélangeant les solutions, ou bien en coulant le liquide, d'abord obtenu par l'action des deux éléments, dans un mélange d'éther de pétrole et de benzol. Les cristaux se forment très rapidement dans la solution par refroidissement ou en y ajoutant quelques petits cristaux.

Le dipipéribenzoquinone, de Lochowicz, a tous les caractères d'une matière colorante, rouge sombre. Le produit blanc, obtenu par la méthode qui vient d'être décrite, a un point de fusion compris entre 106-107° C.; il est facilement soluble dans l'eau et la plupart des dissolvants, tandis que le corps rouge (de Lachowicz) fond à 178° C. et est insoluble dans l'eau et dans la plupart des dissolvants organiques.

Il est digne de remarque que les corps obtenus par cette méthode forment des corps solubles, de la nature des sels organiques, en vertu du caractère basique (par exemple), de la pipéridine, d'une part, et le caractère acide (par exemple), de l'acide pyrogallique ou du gaiacol, d'autre part.

262 634 — 29 décembre 1896. — **Société the Electric Rectifying and Refining Co.** — Procédé et appareil pour l'obtention de l'ozone.

Ce procédé consiste essentiellement à soumettre de l'oxygène à un courant électrique sous forme d'un balai de décharge à pointes multiples, l'oxygène et le gaz étant de préférence à une basse-température pendant qu'ils sont soumis à l'action du courant.

Le générateur se distingue en ce que le récipient destiné à contenir l'oxygène est entouré d'un réfrigérateur dans lequel circule, de préférence, sous forme de serpent, un tuyau hélicoïdal qui y est entouré d'un liquide réfrigérant, formé, par exemple, de nitrate d'ammoniaque et d'eau.

Au lieu de faire passer l'oxygène dans un réfrigérant, on peut le comprimer et ensuite lui permettre de se détendre directement dans le générateur à ozone ou dans une chambre d'alimentation pour, de cette façon, utiliser sa température et le refroidir au degré voulu.

En soumettant l'oxygène à l'action d'un courant électrique, sous forme de balai de décharge à pointes multiples, l'ozone, d'une très grande qualité, est obtenu économiquement et rapidement et, de plus, l'opération est facilitée par l'abaissement de la température de

l'oxygène dans le générateur lui-même, bien qu'il soit possible de le refroidir avant son entrée dans ce générateur. La décharge multiple consiste en un grand nombre d'étincelles successives donnant l'aspect d'un courant continu entre les deux enduits et les nombreuses protubérances, ou pointes, formées par la matière pulvérulente ou granulée.

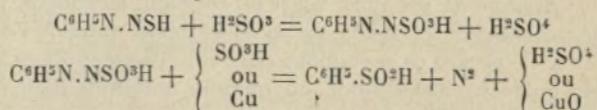
Plus la température est basse, meilleur est le rendement.

Il est aussi préférable d'employer de l'oxygène de la plus grande pureté, qui peut être fabriqué industriellement, bien que l'invention donne de bons résultats, avec de l'oxygène altéré par son mélange avec de l'air ou d'autres gaz.

Bien que, dans tous les cas, il soit nécessaire de faire usage d'une enveloppe diélectrique, l'enveloppe intérieure peut être ou ne pas être diélectrique, quoique l'inventeur préfère établir cette dernière en métal, ou en matière équivalente, de telle sorte qu'elle résiste mieux aux chocs résultant de la pulvérisation du fluide réfrigérant, si l'on fait usage de pulvérisation, ce qui active le travail.

262 787 — 4 janvier 1897. — **Société Farbenfabriken vorm Fried. Bayer et Co.** — Procédé pour la fabrication d'acides sulfiniques de la série aromatique.

On peut transformer les amines aromatiques primaires, d'une façon très nette, en acides sulfiniques, en les diazotant, en solution acide minérale, et en ajoutant du cuivre en division très fine, par exemple de la poussière de cuivre à la solution diazotée, additionnée d'acide sulfureux. La réaction se fait probablement de manière que le diazosulfate est transformé en diazosulfite, tandis que, en même temps, l'azote du groupe diazo est éliminé par le cuivre :



*Exemple.*— On diazote, de la manière connue, 10 kg. d'ortho-anisidine dissous dans 150 litres d'eau et 20 kg. d'acide sulfurique concentré et, en refroidissant, on y introduit de l'acide sulfureux.

Alors, on ajoute, en refroidissant et en agitant bien, de la poudre de cuivre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote. Puis, on filtre et, par extraction du précipité et de la solution par de l'éther, etc., on obtient l'acide sulfinique. Dans l'eau, il cristallise sous forme d'aiguilles blanches, dont le point de fusion est compris entre 87 et 88° centigrades.

262 808 — 5 janvier 1897. — **Société W.-J. Matheson et Co limited.** — Procédé de fabrication des acéto-dérivés des amines aromatiques simples.

L'expression *acéto-dérivés des amines aromatiques*

*simples* comprend la classe des composés cristallins qui sont formés par la réunion de l'acide acétique avec les amines simples de la série de la benzine et de la naphthaline, à savoir :

L'acétanilide =  $C^6H^5NHC^2H^3O$  ;

Les acétoluidines =  $CH^3C^6H^4NHC^2H^3O$  ;

Les acétoxyldine =  $(CH^3)^2C^6H^3NHC^2H^3O$  ;

Les acétonaphtalamides =  $C^{10}H^7NHC^2H^3O$  et leurs dérivés ; le radical acéto remplaçant un atome d'hydrogène dans le groupe amido de l'amine considérée.

En prenant l'aniline comme type simple de l'amine aromatique et à titre d'exemple, on sèche d'abord les sels pour les mélanger ensuite dans un récipient convenable, de préférence un récipient en faïence avec un condenseur réflexe.

Une bonne proportion relative des sels déshydratés, si le chlorhydrate d'aniline et l'acétate de soude sont employés, est de 129 parties en poids du premier pour 82 à 84 parties en poids du dernier. Le mélange est alors chauffé à une température voisine de 125° C. (bien que le degré de chaleur nécessaire pour produire les meilleurs résultats varie considérablement suivant les circonstances), et il est préférable d'activer la première réaction, par agitation ; dans ces conditions, elle se produira dans un temps très court. Le mélange est alors maintenu pratiquement à la même température, pendant une période de quelques heures (à savoir : de 12 à 25 heures, bien que la durée du temps nécessaire pour produire les meilleurs résultats varie aussi considérablement, suivant les circonstances et spécialement le degré de chaleur employé), à la fin de laquelle on trouvera que l'acide acétique et l'aniline, rendus libres par la première réaction et restés mélangés ou combinés chimiquement dans une certaine proportion, ont, pour la plus grande partie, été convertis en acétanilide.

L'acétanilide est alors retiré ou recueilli, en coulant le mélange à l'état fondu, ou peut-être mieux après qu'il lui a été permis de se solidifier par refroidissement dans un récipient d'eau froide, en quantité suffisante pour dissoudre les divers produits ou ingrédients présents, qui n'ont pas été convertis en acétanilide (en y comprenant le sel formé par la base du sel de l'acide acétique, et le radical acide du sel d'aniline formé par la première réaction, si ce sel n'a pas été préalablement retiré), l'acétanilide se déposant, par refroidissement, en cristaux qui peuvent être retirés et purifiés, à la manière ordinaire ; ou bien il peut être plus convenable d'ajouter au mélange un dissolvant de l'acétanilide, tel que de l'esprit de bois ou de l'alcool de méthyle ou du benzol, qui dissoudra l'acétanilide et laissera les autres ingrédients, et ensuite, de recueillir l'acétanilide par distillation. En tous cas, il est nécessaire de recueillir l'acide acétique et l'aniline qui n'ont pas été convertis en acétanilide, par toute méthode convenable, comme, par exemple, la distillation.

261 621 — 23 novembre 1896. — Calléja. — Procédé et appareil pour effectuer la séparation des fibres et l'utilisation des jus contenus dans les racines, tiges et feuilles de diverses plantes et, en particulier, des agaves, cannes à sucre, sorgho, etc.

261 490 — 21 novembre 1896. — Harrisson et Stéphen-son. — Perfectionnement dans la méthode et les appareils employés pour extraire l'huile des graisses ou d'autres matières oléagineuses.

261 513 — 23 novembre 1896. — Fromm et Schmidt. — Procédé pour l'extraction des substances grasses et des albuminoïdes des végétaux.

261 585 — 24 novembre 1896. — Till. — Appareil capillaire pour l'épuration de l'huile.

261 376 — 24 novembre 1896. — Dikema. — Nouveau procédé pour saturer les liquides et appareils satureurs y relatifs, dit : *Express*.

261 494 — 21 novembre 1896. — Dongados. — Machine sabreuse perfectionnée pour le travail des peaux.

261 657 — 26 novembre 1896. — Seyfried. — Procédé pour obtenir une lessive de soude caustique à l'aide de résidus de soude.

261 760 — 1<sup>er</sup> décembre 1896. — Gœrnemann. — Procédé de fabrication d'amidon rayonné extrait du maïs.

261 774 — 1<sup>er</sup> décembre 1896. — Schwarz et Weishut. Procédé pour produire l'acide muriatique ou le chlore et le chlorure de potasse à l'aide du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium et d'autres chlorures solubles.

258 253 — 1<sup>er</sup> décembre 1896. — Société Farbwerk Muhlein vorm A. Leonhardt et Co. — Certificat d'addition au brevet pris, le 21 juillet 1896, pour procédé de production d'acides amidonaphtol et dioxynaphtaline-sulfoniques et de matières colorantes qui en dérivent.

261 737 — 30 novembre 1896. — Montel. — Machine à chariot à mouvements et à arrêts alternatifs pour mouler les savons.

252 561 — 24 novembre 1896. — Dutronchet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 18 décembre 1895, conjointement avec M. Bornier, pour nouveaux vernis gras (à base de graisses et huiles minérales, dérivés du pétrole et connus sous la dénomination de vaselines, pétroléines, etc.).

134 287 — 28 novembre 1896. — Dain. — Certificat d'addition au brevet pris, le 27 novembre 1888, pour un appareil à travail continu pour les opérations chimiques où se produisent les réactions, soit de diverses substances les unes sur les autres, soit d'un gaz sur un liquide avec ou sans formation de précipité et applicable plus particulièrement en sucrerie à la carbonatation continue des jus sucrés.

261 739 — 10 novembre 1896. — Spear et Middleton. — Machine à fendre et à rogner le cuir.

249 499 — 23 novembre 1896. — Société : les fils de J.-P. Henrich. — Certificat d'addition au brevet pris, le 9 août 1895, pour procédé de tonnage rapide,

- 261 868 — 7 décembre 1896. — De Löweinstein Turbine continue centrifuge.
- 261 873 — 7 décembre 1896. — Arnac. Transformation ou manipulation des argiles crayeuses seules ou avec toutes autres substances similaires, quel que soit le moyen employé pour en obtenir un produit devant remplacer les craies dans les différentes applications industrielles, etc.
- 262 006 — 8 décembre 1896. — Garroway. — Perfectionnements dans la fabrication des silicates de soude et de potasse, des acides sulfuriques et nitrique, de la soude et de la potasse caustique.
- 226 024 — 9 décembre 1896. — Société Richner et Co. — Nouvelle composition pour nettoyer les métaux, dénommée « *Le brillant soldat* ».
- 262 038 — 10 décembre 1896. — Cramford. — Perfectionnements dans la fabrication des agents de désinfection, de blanchiment et désodorants et des appareils servant à cette fabrication (*brevet anglais devant expirer le 4 juillet 1919*).
- 261 968 — 7 décembre 1896. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de matières colorantes diazoïques basiques.
- 258 144 — 2 décembre 1896. — Ville. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 juillet 1896. — pour nouvelles matières colorantes rouges de la série du triphénylméthane, dites : *Rodazines*.
- 248 834 — 4 décembre 1896. — Ranson. — Certificat d'addition au brevet pris, le 12 juillet 1895, pour procédé de décoloration et de clarification des sirops en raffinerie et en sucrerie, permettant de produire des sucres raffinés directement en sucrerie et abaissant considérablement le prix de revient en raffinerie.
- 258 939 — 4 décembre 1896. — Grossé. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 août 1896, pour procédé d'accélération de la cristallisation des liquides impurs ou cristallisant difficilement, notamment des sous-produits de la fabrication du sucre.
- 243 680 — 10 décembre 1896. — Gasquet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 13 mars 1895, pour cuve à compartiments échangeurs et récupérateurs de température, pour bonification des eaux-de-vie et liqueurs.
- 261 821 — 2 décembre 1896. — Pieper. — Nouvelle méthode pour la fabrication du chocolat soluble.
- 261 981 — 8 décembre 1896. — Hasselmann. — Procédé d'imprégnation du bois, etc. avec durcissement simultanée et diminution notable de sa combustibilité.
- 261 995 — 8 décembre 1896. — Société the Union Sterilizer Co. — Appareil à stériliser les liquides.
- 262 002. — 8 décembre 1896. — Chevallot. — Nouveau composé ferrique à oxydations intermédiaires et son application à la préparation des cuirs.
- 262 133 — 12 décembre 1896. — Herrmann. — Procédé et appareil pour la cuisson, la concentration, l'évaporation des liquides,
- 262 138 — 12 décembre 1896. — Le Royer, Bonna, et Van Berchem. — Appareil à électrolyse (*Brevet anglais devant expirer le 20 juin 1910*).
- 262 109 — 11 décembre 1896. — La fabrique des produits chimiques ci-devant Sandoz. — Fabrication de matières colorantes trisazoïques.
- 262 153 — 15 décembre 1896. — Roumeguère. — Préparation chimique servant à nettoyer les dents.
- 262 180 — 14 décembre 1896. — Ragot. — Procédé d'épuration des jus sucrés de betteraves ou de cannes dit : de défécation à froid.
- 262 214 — 15 décembre 1896. — Société the Electric Rectifying and Refining Company. — Procédé pour purifier et décolorer les sirops et autres liqueurs, et appareil qui s'y rapporte.
- 248 938 — 15 décembre 1896. — Périchon. — Certificat d'addition au brevet pris, le 16 juillet 1895, pour un système de lessivage méthodique de la bagasse de première ou deuxième pression.
- 262 142 — 12 décembre 1899. — Fuchs. — Appareil pour chauffer du moût de vin et d'autres liquides dans le tonneau au moyen d'eau chauffée à l'abri de l'air.
- 262 173 — 14 décembre 1896. — Bennett. — Appareil et procédé pour extraction du sucre et autres impuretés contenues dans les vins et spiritueux.
- 247 820 — 14 décembre 1896. — Barbet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 31 mars 1895, pour un nouveau procédé d'épuration et de rectification continues directes des vins, sans distillation préalable.
- 262 124 — 12 décembre 1896. — Roy. — Nouvelle machine à travailler les cuirs et peaux, opérant par mouvement et sans foulage, destinée au tannage des peaux, à leur préparation par les sels métalliques ou par les matières grasses, ou à toute autre préparation adéquate.
- 262 216. — 15 décembre 1896. — De Geyter. — Nouveau procédé de tannage et dispositifs permettant sa réalisation.
- 262 480 — 23 décembre 1896. — Havemann. — Procédé de fabrication de l'oxyde d'antimoine.
- 238 621 — 18 décembre 1896. — Manufacture Lyonnaise de matières colorantes. — Certificat d'addition au brevet pris, le 18 mai 1896, pour procédé pour la production de matières colorantes polyazoïques dérivés de l'acide amidonaphtolsulfonique-7.
- 262 356 — 19 décembre 1896. — Ayrault. — Traitement spécial des suifs de toute nature et des matières grasses.
- 256 213 — 23 décembre 1896. — Bergreen. — Certificat d'addition au brevet pris, le 9 mai 1891, pour procédés et appareils pour la séparation de cristaux de liquides ou liqueurs.
- 262 300 — 17 décembre 1896. — Poulet. — Alambic continu.
- 255 476 — 21 décembre 1896. — Hégu. — Certificat

- d'addition au brevet pris, le 11 avril 1896, pour système d'appareil distillatoire continu.
- 262 290 — 19 décembre 1896. — Casluis. — Nouveau procédé de stérilisation absolue de tous les liquides fermentescibles tels que : vins, laits, bières, liqueurs, etc., etc., au moyen de l'oxygène gazeux, opération faite en vase clos et pour la champanisation du lait.
- 262 309 — 18 décembre 1896. — Delfau de Belfort de la Roque-Bouillac. — Procédé de conservation des substances organiques dit : « *Electro-Aseptogène*. »
- 262 463 — 22 décembre 1896. — Giraut et Lafont. — Nouveau produit alimentaire solide à base de café.
- 262 481 — 23 décembre 1896. — Ramos-Garcia. — Nouveau composé antiseptique et ses diverses applications.
- 262 414 — 21 décembre 1896. — Poullain-Beurier. — Système perfectionné de machines à rayer les peaux.
- 262 371 — 26 décembre 1896. — Rohrmann. — Perfectionnements aux serpentins refroidisseurs en argile.
- 262 390 — 28 décembre 1896. — Montupet. — Appareil-épuration des eaux industrielles.
- 262 653 — 29 décembre 1896. — Leclair. — Perfectionnements apportés dans les filtres à platine fonctionnant par succion, avec ou sans pression, permettant de supprimer totalement l'emploi des tissus filtrants.
- 262 547 — 24 décembre 1896. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de combinaisons *leuco* servant à la préparation de matières colorantes de la série des *bleu carmin breveté*.
- 262 577 — 26 décembre 1896. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de matières colorantes de la série des *bleu carmin breveté*.
- 262 602 — 28 décembre 1896. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production d'un colorant brun.
- 258 785 — 26 décembre 1896. — Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer et Co. — Certificat d'addition au brevet pris, le 8 août 1896, pour procédé pour la préparation sur la fibre des colorants décrits dans le brevet 227 675, du 6 février 1893, et ses certificats d'addition.
- 262 520 — 18 décembre 1896. — Duprez. — Système de dévulcanisation des déchets de caoutchouc.
- 262 656 — 29 décembre 1896. — Urbain. — Procédé d'épuration et de décoloration intégrale des jus sucrés par l'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites.
- 262 635 — 23 décembre 1896. — Société the Electric Rectifying and Refining Co. — Procédé et appareil pour la purification, la rectification et la déodorisation des alcools et autres liquides.
- 262 720 — 29 décembre 1896. — Pick et Samek. — Procédé de traitement et de fermentation des mélasses dans la fabrication des alcools de mélasse.
- 262 674 — 30 décembre 1896. — Nussbaumer. — Procédé de tannage rapide.
- 262 850 — 6 janvier 1897. — Faviley. — Perfectionnements dans les extracteurs.
- 262 831 — 6 janvier 1897. — Fairly. — Perfectionnements dans la fabrication et l'épuration de l'azotate d'ammoniaque.
- 262 877 — 7 janvier 1897. — Huillard. — Nouveau procédé et appareil de dessiccation rapides, à marche continue et à basse température.
- 262 949 — 11 janvier 1897. — Martin. — Perfectionnements dans la production industrielle du cyanure de potassium.
- 262 955 — 11 janvier 1897. — Tieman. — Procédé pour sécher et calciner les matières pulvérulentes, granuleuses et boueuses.
- 262 945 — 11 janvier 1897. — Ansorgne. — Nouveau procédé pour préparer l'amidon.
- 262 750 — 2 janvier 1897. — Société the Clayton Aniline Company limited. — Perfectionnement dans la production de paranitralinine.
- 257 245 — 8 janvier 1897. — Société Ferd. Péterson et Co. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 juin 1896, pour production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant, dérivées d'acides Benzidinesulfoniques.
- 262 896 — 8 janvier 1897. — Raison sociale : Gebr. Mathijsen. — Perfectionnements aux dispositions des presses à huile.
- 262 917 — 13 janvier 1897. — Pégulu. — Presse d'huilerie complètement automatique.
- 262 953 — 11 janvier 1897. — Pampe. — Nouveau procédé de filtration des alcools dilués, à l'aide du charbon de bois revivifié à la vapeur surchauffée.
- 262 967 — 11 janvier 1897. — Brittin et Glass. — Méthode et appareils perfectionnés pour congeler la viande.
- 249 052 — 8 janvier 1897. — Jacob. — Certificat d'addition au brevet pris, le 22 juillet 1895, pour procédé de conservation des substances solides organiques alimentaires.
- 262 866 — 7 janvier 1897. — Gurchowitch. — Lustrage des fourrures.
- 262 890 — 8 janvier 1897. — Cerych. — Procédé pour enrichir et pour décolorer les jus tanniques et les extraits tanniques.

### 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.