

# 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° 92.

TOME VIII.

AOUT 1897.

## DÉGRAS ET MOELLON

Le moellon est le résultat de la transformation par l'oxydation de l'huile de foie de morue pendant le chamoisage.

Le chamoisage est le tannage à l'huile. Les peaux sont mises avec de l'huile de morue et de baleine dans un appareil appelé « foulon » qui consiste en des sortes de gros marteaux en bois qui font rentrer l'huile dans la peau.

Les peaux ayant été suffisamment huilées, on les jette dans une chaudière d'eau chaude, puis on les tord pour faire sortir la plus grande quantité de corps gras ; on termine, pour extraire ce qui peut rester d'eau et d'huile, à la presse hydraulique. Le liquide qui s'écoule pendant ces deux opérations constitue ce qu'on appelle en chamoiserie « Le Moellon » ; en le faisant chauffer dans des chaudrons en cuivre étamé, par décantation on le sépare de la plus grande quantité d'eau qu'il renferme. On met les peaux, au sortir de la presse, dans une lessive chaude de carbonate de potasse à 2° Baumé, on les y laisse une heure à 35° de chaleur et on les tord. On décompose le savon formé par la potasse et l'huile par une solution étendue d'acide sulfurique suffisante pour neutraliser l'al-

cali. On décante l'huile qui est à la surface, et pour séparer la plus grande quantité d'eau, on la cuit dans une chaudière, au moyen de la vapeur surchauffée. Le corps gras ainsi obtenu est appelé « Dégras ». Les peaux rendent 50 0/0 de leur graisse.

Le moellon s'émulsionne facilement dans l'eau ; cela provient de la présence des matières résinoïdes formées pendant les diverses opérations du chamoisage. L'huile que l'on retire du moellon a une densité beaucoup plus élevée que celle de l'huile de foie de morue qui varie entre 0,923 à 0,930, tandis que l'huile oxydée a une densité de 0,950.

Le moellon a pour composition :

Eau .....	12
Huile de foie de morue..	75
Matières organiques.....	35
Matières résinoïdes.....	8

Le dégras-moellon employé par les tanneurs et vendu par les chamoiseurs est un mélange de matières grasses animales « suif » avec le moellon et le dégras provenant du lavage des peaux ; on ajoute aussi une certaine quantité d'huile de poissons.

Un bon dégras-moellon doit présenter à l'analyse la composition suivante :

Matière grasse.....	70
Acide gras.....	12
Matières organiques....	1
Matières résinoïdes.....	5
Eau.....	12
Cendres.....	0,25

Le vrai dégras-moellon est vendu par les chamoiseurs à un prix assez élevé, ce qui a donné l'idée aux chimistes de chercher à fabriquer artificiellement le dégras-moellon, et à lui donner par des produits chimiques et un travail mécanique, ses qualités émulsives.

Les principaux procédés employés pour cette fabrication sont les suivants :

*Procédé Livache.* — Ce procédé consiste à agiter l'huile avec un mélange de plomb divisé, obtenu par précipitation, au moyen de lames de zinc, d'une solution d'azotate ou d'acétate de plomb et de nitrate de manganèse, sel soluble en partie dans les huiles, puis agiter l'huile après décantation, avec l'oxyde de plomb, de manière à décomposer l'excès de nitrate de manganèse dont la déliquescence serait un inconvénient.

Dans ces conditions, avec de l'huile de morue ou de baleine, on obtient une huile épaisse, visqueuse, qui a augmenté de 8 0/0 de son poids et qui s'émulsionne parfaitement à l'eau.

On peut ajouter, pour augmenter un peu la consistance, de 10 à 15 0/0 de suif.

En Allemagne, on emploie actuellement le procédé suivant : il consiste à chauffer l'huile à 80°, puis à y incorporer 3° d'acide azotique à 36° ; on laisse la réaction se prolonger jusqu'à non réaction, et on neutralise l'excès d'acide par un peu d'ammoniaque.

Pour mémoire, je mentionne un procédé, pour fabriquer le moellon artificiel, au moyen des huiles de foie de morue et de baleine, qui a fait beaucoup parler de lui dans le monde de la corroierie et de la tannerie ; mais ce procédé a dû être abandonné comme ne donnant pas les résultats attendus : on se sert d'un appareil appelé four à oxyder, qui consiste en une tour en tôle de 5 mètres de haut sur 0,50 de diamètre.

Le haut de cette tour est terminée par un réservoir contenant l'huile qui s'écoule sur une plate-forme percée de nombreux trous de petit diamètre ; dans chacun de ces trous passe un fil de coton tressé, terminé par un nœud faisant office de bouchon sur chacun des trous. Chacun de ces fils a

4 m. 50 de long et est maintenu pendu perpendiculairement dans la tour ; 200 fils sont ainsi placés.

L'huile arrivant sur la plate-forme coule par capillarité, lentement le long des fils où elle est reçue sur une seconde plate-forme, d'où elle coule dans un réservoir. Un courant d'air à 50° circule de bas en haut dans la tour et s'échappe par une cheminée traversant la plate-forme supérieure. L'huile doit passer trois fois pour être oxydée convenablement.

Voici un procédé qui résulte de mes longues et patientes recherches et dont je me permets de conseiller l'emploi, car il est des plus pratiques, ainsi qu'ont bien voulu me l'affirmer nombre de mes amis, comptant parmi les plus importants tanneurs et corroyeurs français.

Ce procédé repose surtout dans l'action et la forme de l'appareil ainsi que dans les proportions et l'application des agents chimiques.

On se sert d'un appareil d'une capacité de 6.000 kilos environ ; cet appareil d'une forme cylindro-conique est en tôle d'acier étamé ; le cylindre mesure 2 mètres de haut, sur 2 mètres de diamètre, et le cône un mètre de profondeur ; la hauteur totale prise du bas du cône en haut du cylindre est donc de 3 mètres. Muni d'un barboteur d'air et de vapeur ainsi que d'un serpentín de chauffe, l'appareil possède en outre 3 robinets, un au bas du cylindre, un au milieu du cône, et le dernier tout à fait au bas servant de robinet d'extraction.

Cet appareil est d'abord chargé de 1.000 kilos de « graisse neutre de suint extraite par la benzine des laines » et de 5.000 kilos d'huile de foie de morue ou de baleine ; on fait agir le barboteur de vapeur pendant 3 heures, en ayant soin de faire circuler en même temps un courant de vapeur dans le serpentín de chauffe, pour éviter la condensation de la vapeur dans l'huile.

Au bout de ce laps de temps, on arrête le chauffage et le barbotage, on laisse reposer 3 heures, et l'on décante l'eau.

On traite ensuite le mélange chauffé à la température de 40 degrés par 150 kilos d'eau oxygénée et 450 kilos d'eau et on agite pendant 5 heures au moyen d'un compresseur d'air à la pression constante de deux atmosphères.

Ce procédé fournit un très bon dégras-moellon suffisamment consistant, d'une belle couleur jaune, émulsionnant facilement à l'eau et s'incorporant très bien dans la peau.

Pour la fabrication des dégras, on doit bien

veiller à la parfaite neutralité des graisses de suint vendues sous le nom de « suintine ».

La plupart des suintines vendues aux chamoiseurs, ou aux fabricants de dégras proviennent de l'épuration des eaux de lavage des laines.

On décompose les eaux savonneuses par l'acide sulfurique étendu, et les graisses recueillies à la surface sont lavées et livrées ainsi dans le commerce.

Mais il arrive très souvent que ces graisses sont insuffisamment lavées, et contiennent encore des traces d'acide sulfurique ; comme pour mélanger la graisse de suint au dégras, les chamoiseurs font fondre cette graisse dans des chaudières en fer, il se forme du sulfate de fer, qui reste en dissolution dans l'eau contenue dans le dégras.

Le dégras ainsi fabriqué tache les peaux en noir, par la présence du sulfate de fer, et du tannin de la peau, qui forme de l'encre.

Un important tanneur ne s'expliquait pas pour, quoi ses peaux étaient tachées en noir et ce n'est qu'après de longues recherches que j'ai pu constater que le dégras qu'il employait contenait des traces de sulfate de fer, provenant justement de la présence de la graisse de suint contenue dans ce dégras. Il est donc de toute importance que les industriels qui emploient du dégras à base de graisse de suint l'analysent très consciencieusement afin de ne se servir que d'un produit complètement neutre.

CHARLES BARON.

J'ai signalé, en 1873, dans le moellon de peau, la présence d'une matière particulière, que j'avais isolée en précipitant, par le sel marin, la solution résultant de la saponification sodique de l'huile extraite du moellon et en décomposant par l'acide chlorhydrique, à l'ébullition, la solution séparée du savon salé. On obtient ainsi une matière d'aspect résinoïde, brun noir, dure, friable, insoluble dans l'éther de pétrole et soluble dans l'alcool et dans l'éther ordinaire.

C'est cette matière résinoïde que les Allemands ont depuis nommée *Déragène*, nom adopté également en Angleterre et en France, en raison du rôle important qu'elle joue dans la fabrication et la constitution du dégras, comme je l'avais reconnu.

Le déragène, qui caractérise le dégras de peau, est formé d'acide gras et de matière organique azotée, il se produit pendant l'opération du chamoisage par l'oxydation des acides gras des huiles de poissons, surtout de foie, en présence de l'eau et de la coréine de la peau et des matières organiques en voie de décomposition.

Nous avons depuis quelque temps l'occasion d'analyser des dégras artificiels, ayant l'aspect et la qualité des bons dégras de peaux et qui sont constitués par des acides gras, de l'huile minérale, de la suintine et des huiles de poisson oxydées. Ces dégras renferment une matière grasse azotée insoluble dans l'éther de pétrole et qui est analogue à la leucine et en même temps une forte proportion d'une matière rési-

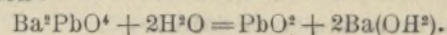
noïde, ayant même aspect que le déragène du moellon, mais ne contenant pas d'azote, comme ce dernier.

FERDINAND JEAN.

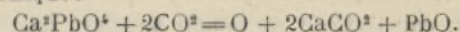
## FABRICATION DES ORTHOPLOMBATES

Par M. le Dr G. Kassner.

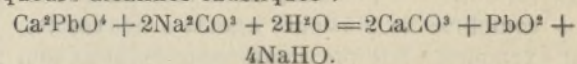
Les orthoplombates de baryte, de chaux et de strontiane, qui peuvent être obtenus industriellement par les procédés Georges Kessner, agissent comme oxydants par le peroxyde de plomb qu'ils produisent lorsqu'on les décompose par l'eau sous pression :



Ils peuvent fournir de l'oxygène libre lorsqu'on les traite au rouge naissant par un courant d'acide carbonique :



Traités à l'ébullition par des dissolutions de 40 0/0 de carbonates alcalins, ils se décomposent en un mélange de peroxyde de plomb et de carbonates alcalino-terreux avec production simultanée de liqueurs alcalines caustiques :



Additionnés d'un acide minéral, ils fournissent un mélange oxydant de peroxyde de plomb et de sels alcalino-terreux correspondant à l'acide employé.

Les orthoplombates sont presque insolubles dans l'eau ; mélangés à des corps combustibles et chauffés au rouge, ils produisent des phénomènes de combustion et des inflammations pyrochimiques. Leur couleur devient plus foncée en raison du poids moléculaire de la terre alcaline, le plombate de chaux est jaune, le plombate de strontiane est couleur chocolat et le plombate de baryte noir foncé.

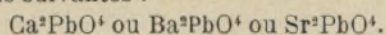
La fabrication du plombate de chaux s'obtient en soumettant à la chaleur un mélange de litharge broyée et de carbonate de chaux pulvérisé, marbre pulvérisé, farine de calcaire, craie ou mieux de chaux vive.

Celle du plombate de baryte avec de la litharge broyée et du carbonate de baryte pulvérisé (Witthérite).

Celle du plombate de strontiane avec de la litharge broyée et du carbonate de strontiane pulvérisé (Strontianite).

On mélange bien les matières en question après

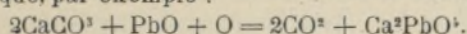
en avoir pesé des quantités correspondant aux équations suivantes :



Il est à mentionner ici qu'un petit excès de carbonate alcalino-terreux se recommande dans les cas où l'on désire fabriquer un produit très léger et friable. Le mélange en poudre ainsi obtenu peut être directement transformé en plombate.

A cet effet, on l'étend sur la sole d'un fourneau à coupelle ou d'un fourneau à réverbère, et en le remuant fréquemment on assure un accès abondant d'air dans la charge, pour en faciliter l'absorption uniforme par toutes les parties du mélange. Il faut toutefois régler l'accès d'air de manière que ce dernier ne puisse pas refroidir la charge en dessous de la température minima de 600 à 700°C.

L'action simultanée de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'oxygène de l'air expulse avec facilité et rapidité l'acide carbonique du carbonate d'alcali terreux, car l'oxyde de plomb acquiert des propriétés acides, se transforme en peroxyde de plomb et se lie à l'alcali terreux en expulsant l'acide carbonique, par exemple :



La formation du plombate est le résultat de l'action combinée de plusieurs agents ; cela résulte, par exemple, du fait que le carbonate de chaux seul ne peut nullement être transformé en chaux caustique par une chaleur de 700°C, et encore moins le carbonate de baryte en baryte caustique, et pourtant, dans les mélanges décrits, tous ces corps perdent *facilement* et *sûrement* leur acide carbonique. Ceci constitue un phénomène intéressant et un fait très important pour l'industrie, savoir :

« L'expulsion facile de l'acide carbonique avec formation d'alcalis-terreux caustique et l'absorption simultanée d'oxygène industriellement utilisable ».

Du reste, des expériences suivies ont démontré que le procédé de l'absorption de l'oxygène peut être beaucoup facilité si, en outre de l'air, on fait pénétrer de la vapeur d'eau, c'est-à-dire un mélange des deux, dans la matière incandescente ; dans ce cas, une température de 600°C et même de moins suffit, au moins pour la fabrication de plombate de chaux.

Un autre facteur très important pour l'utilisation industrielle du procédé est le fait que la formation des orthoplombates est possible dans des limites de température très étendues, de 600°C à 1000°C et plus. Il résulte de ce fait qu'on peut fabriquer ces

produits dans des fours de systèmes différents sans être obligé d'exercer une surveillance méticuleuse, pourvu que les fours employés permettent l'entrée *abondante d'air*, c'est-à-dire une oxydation considérable.

On peut donc fabriquer les orthoplombates :

1° Dans des fours à tubes ou à cornues en chassant de l'air à travers la charge ;

2° Dans des fours à coupelle ou à moufle, ou dans des tambours rotatifs ;

3° Dans des fours à réverbération ;

4° Dans des fourneaux à cuves, si une flamme oxydante a partout un libre accès.

Pourtant il faut tenir compte d'un fait qui pourra beaucoup influencer le choix d'un four.

On a constaté, surtout avec le plombate de chaux, que ce corps produit par des températures entre 600 et 800°C est très friable et possède de suite la propriété prononcée de réagir sur toutes espèces de produits chimiques. A cet état, il réagit déjà à froid après un petit repos dans une dissolution de bicarbonate alcalin, en formant du peroxyde brun de plomb ; il se transforme sous la pression atmosphérique ordinaire avec une dissolution bouillante de soude ou de potasse, en produisant des alcalis caustiques, il absorbe l'eau sous forme d'hydrate après y être resté un certain temps, il est décomposé par l'acide carbonique pur par une faible chaleur rouge en produisant de l'oxygène libre, bref, il a toutes les propriétés de la chaux caustique aussi bien que celles du peroxyde de plomb.

Tout autre est le plombate de chaux produit par des températures au-dessus de 950°C. S'il a été produit en morceaux, il paraît d'abord moins friable et il possède une force de réaction moindre. Par exemple, il ne réagit pas directement dans une dissolution de bicarbonate alcalin ni à froid ni à chaud, et il ne produit pas d'oxygène lorsqu'on le traite avec l'acide carbonique pur dans la chaleur rouge ; il ne se transforme pas non plus lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de soude à la pression atmosphérique ordinaire.

Mais il reprend toute sa force de réaction contre ces corps à action faible lorsqu'on le traite, de préférence en poudre, dans l'eau sous une pression de plusieurs atmosphères. Il est bien entendu qu'il réagit sans ce traitement préparatoire contre les corps de plus forte action, tels que les acides minéraux et organiques.

La cause de la diminution de la force de réaction du plombate de chaux plus fortement calciné, doit

être attribuée à la texture du plombate de chaux devenu plus serré sous l'action des températures élevées.

Quoique l'on puisse faire disparaître les défauts provenant de la concrétion, il est toujours préférable de fabriquer les produits avec leur force entière de réaction, ne nécessitant aucun traitement préparatoire lorsqu'on en a besoin ainsi.

Il résulte des explications ci-dessus que le choix de tel système de four ou de tel autre sera déterminé par l'emploi auquel le plombate de chaux ou les autres plombates seront destinés.

Lorsqu'il s'agit par exemple d'employer les plombates comme agents d'oxydation dans une dissolution acide, avec l'emploi d'acide sulfurique, etc., il importe peu à quelle température le plombate a été obtenu, si la calcination a été plus ou moins forte, le plombate réagissant dans tous les cas avec les acides libres.

Par contre, lorsqu'il s'agit d'utiliser le plombate de chaux pour la fabrication d'oxygène, on ne peut utiliser qu'un produit calciné à basses températures, de 600 à 850°C.

En général, on peut dire que le meilleur réglage des températures s'obtient dans les fours à coupelle ou à cornues, mais ces fours absorbent plus de combustible. Les fours à réverbère conviennent aussi très bien à la fabrication en grand des plombates. Dans ces derniers fours, il faut disposer des canaux à air à la sole du four, ou on construit de préférence la sole creuse et on dispose à la paroi supérieure de la sole de nombreuses ouvertures par lesquelles l'air peut entrer d'en bas dans la charge et la traverser dans tous les sens. Le tirage du four produit l'aspiration de l'air par les ouvertures de la sole, et une soupape disposée à la sortie commune permet de régler la force du courant d'air. Dans ce cas, l'air remplit deux missions, il cède l'oxygène nécessaire pour la formation de l'acide plombique, et il refroidit la charge qui pourrait devenir trop chaude dans le four à réverbère.

Nous avons dit qu'on peut directement transformer le mélange en plombate en le chauffant avec l'admission d'un courant d'air, dans un four convenable. Nous avons également expliqué qu'il est absolument nécessaire de souvent remuer le mélange pour que toutes ses parties soient suffisamment en contact avec l'air, et que l'oxydation soit accélérée.

Mais il résulte d'expériences plus récentes qu'on peut supprimer l'agitation de la charge et qu'on

peut fabriquer des quantités beaucoup plus considérables de plombates en formant le mélange en mottes avant la calcination. Il devient ainsi possible de charger entièrement les fours et d'utiliser avantageusement toute la place disponible.

Toutefois, il faut avoir soin de ne pas trop serrer les mottes et de laisser des intervalles pour la circulation de l'air et il faut préparer les mottes de façon à obtenir après la calcination des morceaux qui, tout en ayant une certaine grosseur, sont entièrement poreux et vésiculés.

On obtient ce résultat en ajoutant aux matières premières des substances qui disparaissent pendant la calcination en laissant des creux ou en développant des matières volatiles qui forment des vésicules.

En général, il suffit d'additionner le mélange de 5 à 10 0/0 de matières très combustibles, laissant aussi peu de cendres que possible, telles que sciures de bois résineux, déchets de liège, moëles de certaines plantes (maïs, sureau, chanvres, etc.), la matière préférable étant toujours celle qui, avec le plus petit poids et la plus petite quantité de cendres, possède le plus grand volume. Après l'addition de ces matières, on pétrit le mélange homogène du carbonate alcalino-terreux et de la litharge pulvérisés avec un agglutinant — de préférence avec de la colle de pâte, avec de la dextrine — et on moule la matière plastique ainsi obtenue en pièces convenables, telles que plaques, briques creuses, tubes, etc.

On peut débarrasser les objets moulés de l'eau qu'ils contiennent en les séchant, mais ce n'est pas indispensable, il paraît au contraire que les morceaux humides introduits dans le four incandescent, se calcinent plus vite que les morceaux secs.

Il est probable que la vapeur d'eau dégagée de la matière humide exerce l'action favorable déjà mentionnée pour l'expulsion de l'action carbonique.

La réaction de laquelle résulte la transformation du mélange en plombate poreux et vésiculé est facile à comprendre.

La chaleur du four consomme d'abord les matières combustibles du mélange sous l'influence de l'oxygène de l'air et de la litharge. Il en résulte la formation, dans toute la matière, de creux et de vésicules qui donnent au morceau entier une texture spongieuse : Il est ainsi possible que, pendant seconde période d'oxydation, l'air ou son oxygène pénètrent librement au centre de chaque morceau, de sorte que l'acide carbonique est expulsé, le

plomb est oxydé en peroxyde et ce dernier se combine rapidement, à l'alcali-terreux libre d'acide carbonique pour former l'orthoplombate. En broyant les morceaux ainsi obtenus on peut facilement obtenir le plombate en poudre.

La porosité peut encore s'obtenir avec succès par l'addition au mélange en pâte, de carbonate ammoniacal facile à gazéifier et par le chauffage rapide du mélange, en disposant des appareils pour la récupération de l'ammoniaque.

Ce mode de fabrication offre l'avantage que le plomb n'est pas réduit d'abord et ne trouve pas l'occasion de se fondre en gouttes; on économise aussi de l'oxygène et par conséquent, la formation du plombate s'obtient plus vite.

Pour rendre le mélange pâteux, bien approprié pour l'emploi du carbonate ammoniacal et d'autres substances, il est nécessaire de lui donner une certaine consistance en y ajoutant de la dextrine, de la colle forte, de la colle de pâte ou un mélange de ces matières. Un mélange consistant et épais est seul approprié à devenir fortement poreux et vésiculé.

La durée de la calcination varie selon les conditions locales. Dans les conditions les plus favorables, telles qu'un fort excès d'air et une chaleur suffisante, et... elle peut demander de 15 à 30 minutes, mais elle peut aussi demander plusieurs heures; surtout dans la fabrication en grand.

Les propriétés décrites des trois orthoplombates indiquent leur utilisation avantageuse pour les emplois et les industries suivants:

Dans la fabrication de matières inflammables pour allumettes, etc., les plombates, surtout le plombate de chaux, accélèrent l'inflammation à cause de l'oxygène y contenu. En dehors de cela, l'alcali terreux forme un bon liant en remplaçant et en faisant économiser une grande partie d'agglutinant (colle, gomme, dextrine) qu'il faudrait ajouter: l'alcali terreux fixe en outre les vapeurs et gaz acides et désagréables, de sorte que l'inflammation devient *inodore*. Les orthoplombates peuvent donc non seulement remplacer une grande partie du chlorate de potasse beaucoup plus coûteux, mais ils possèdent encore certaines propriétés importantes qui manquent à ce dernier.

En pyrotechnie, les plombates peuvent être utilisés comme oxydants additionnés d'un peu d'acide nitrique ou de nitrates, les trois plombates, c'est-à-dire leurs alcalis terreux, donnent aux flammes des teintes magnifiques, par exemple, le plom-

bate de baryte fournit un beau feu vert, le plombate de strontiane un magnifique feu rouge.

Pour la fabrication de mastic gras, destiné à remplacer le minium.

Pour la formation d'accumulateurs électriques. Par suite de la fine distribution du peroxyde de plomb, les plombates font obtenir une couche *très poreuse*, sur les plaques et assurent une grande solidité et une grande résistance de la couche active, puisque l'acide sulfurique se loge dans la matière sous forme de sulfate insolubles ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) et augmente la cohésion de la couche; ceci se produit notamment en employant le plombate de baryte qui constitue un corps très important pour les accumulateurs à cause de l'*insolubilité absolue* du sulfate de baryte obtenu.

Les plombates peuvent être utilisés pour l'épuration de l'alcool par filtration sur une couche de dimension suffisante. L'effet des plombates est supérieur à celui du charbon de bois jusqu'ici employé, parce que les plombates contiennent de l'oxygène actif qui détruit et transforme en acide les parties facilement oxydables de l'alcool brut, notamment l'alcool d'amy, et parce que les alcalis terreux des plombates, en leur qualité de bases, fixent les acides produits par l'oxydation et les éliminent ainsi de l'alcool. L'effet est encore meilleur lorsqu'on acidule l'alcool légèrement avant sa filtration. L'emploi de l'acide sulfurique se recommande surtout parce qu'il est totalement, éliminé de l'alcool par les plombates en formant des sulfates insolubles. Lorsque les plombates ont assez servi, il est très facile de les régénérer.

Les plombates peuvent aussi servir à la production de combinaisons organiques compliquées, par l'oxydation et la fixation continues de molécules simples (condensation). (C'est ainsi qu'on transforme le benzole en diphenyle presque sans sous-produit).

L'emploi de plombate de chaux est beaucoup plus avantageux pour la fabrication du verre au plomb et à la chaux que l'emploi actuel du minium et cela pour les raisons suivantes:

1° Le plombate de chaux contient plus du double de l'oxygène contenu dans le minium.

2° Cet excès d'oxygène brûle et détruit toutes les substances oxydables et colorantes de la composition du verre, ou les transforme en substances moins colorantes;

3° L'alcali terreux contenu dans le plombate de chaux est libre de tout acide carbonique ( $\text{CaPbO}^+$

est équivalent à  $2\text{CaCO}_3$ ) et facilite la combinaison de l'acide silicique à la chaux, puisqu'il n'est pas nécessaire d'expulser d'abord l'acide carbonique pendant la fusion du verre ;

4° La composition du verre en fusion demande moins de place et la chaleur est mieux conduite et mieux distribuée. Le résultat le plus important de tous ces avantages est une économie considérable de combustible.

Nous donnons ci-dessous une recette pour la fabrication de verre au plomb et à la chaux :

100 kilos de sable.

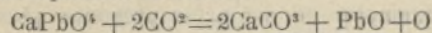
25 — de feldspath pulvérisé.

45 — de plombate de chaux.

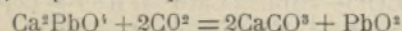
30 — de soude.

Pour l'extraction mécanique et industrielle d'oxygène, l'opération est effectuée par deux procédés différents, dont l'un est direct et l'autre indirect.

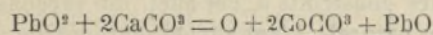
Le procédé direct exige l'emploi d'acide carbonique pur dont on traite le plombate à la chaleur rouge faible pour obtenir de suite de l'oxygène pur d'après l'équation suivante :



Dans le procédé indirect de l'extraction de l'oxygène, on traite les plombates à une température modérée avec de l'acide carbonique pur ou avec de l'acide carbonique étendu (à cause du prix moins élevé) à l'état humide (gaz de combustion de fourneaux) ; on obtient ainsi d'abord un mélange de peroxyde de plomb et de carbonate alcalino-terreux qui ne cède de l'oxygène que dans une plus forte chaleur, d'après les équations suivantes :



et



Le mélange d'oxyde de plomb et de carbonate alcalino-terreux, résultant des deux opérations, peut être facilement régénéré par l'accès d'air et on peut l'utiliser de nouveau.

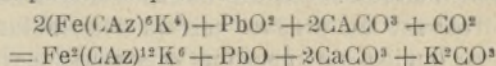
Pour la production mécanique de peroxyde de plomb et de liqueurs alcalines-caustiques, on sépare les plombates par l'ébullition dans des dissolutions de soude ou de potasse ou par l'action de l'acide carbonique, de bi-carbonates, etc., et on obtient un mélange de peroxyde de plomb et de carbonate alcalino-terreux. La liqueur caustique est soutirée et employée ultérieurement ; le mélange de peroxyde de plomb et de carbonate alcalino-terreux est broyé et lavé pour retenir la plus

grande partie du peroxyde de plomb qui est plus lourd. Ce procédé offre les avantages d'une fabrication moins coûteuse et d'une moindre usure des appareils qu'avec tous les autres procédés anciens.

On l'emploie aussi pour la fabrication du ferri-cyanure de potassium et l'utilisation de ce sel dans un procédé continu de blanchissage, *sans l'emploi du chlore*.

Le mélange de peroxyde de plomb et de carbonate alcalino-terreux, peut déjà transformer, à froid, le ferrocyanure de potassium en ferricyanure de potassium quand on introduit dans le mélange de l'acide carbonique pur et étendu et on obtient ainsi du *carbonate de potasse comme sous-produit*.

La régénération du résidu insoluble est également possible et peut être obtenue continuellement.



Quand on rend la dissolution de ferricyanure de potassium alcaline, on obtient un bain à forte action oxydante, qu'on peut recommander pour le blanchissage et qui peut être régénéré indéfiniment.

Les plombates peuvent être utilisés pour oxyder le fer dans les liqueurs de sulfate d'alumine, pour oxyder des combinaisons organiques, des matières colorantes d'aniline, etc... On traite ces substances par les plombates en mélange avec des acides forts. L'acide le plus approprié est l'acide sulfurique, car son emploi fait obtenir des sulfates insolubles de plomb et d'alcali terreux, de sorte que les liquides en question ne sont pas souillés, et on peut facilement récupérer l'orthoplombate du mélange insoluble des deux sulfates en le faisant bouillir avec une dissolution de soude et en chauffant dans un courant d'air le résidu après lavage.

En dehors des emplois mentionnés, on trouvera certainement d'autres utilisations importantes des plombates dans différentes industries, car partout où on a besoin d'oxygène actif l'utilisation de ces produits paraît toute indiquée et il est à prévoir qu'à cause de la facilité de fabrication et de régénération, et du bon marché des matières premières ils remplaceront peu à peu la plupart des autres agents d'oxydation.

Ils offrent encore l'avantage de la présence des alcalis terreux à effet caustique qui augmente dans beaucoup d'emplois leur action (par exemple pour la fabrication du verre).

## L' « ÉLECTRO-ASEPTOGÈNE »

Le procédé *Electro-Aseptogène* a pour but la conservation des viandes et des substances organiques alimentaires.

Les moyens d'action que l'on emploie sont très simples et dérivent de l'étude même du *processus de la fermentation*, si bien décrit par l'éminent professeur Duclaux :

Le développement, dit-il, de la fermentation dans les viandes est assez complexe ; car, pour que la putréfaction se produise, il faut le concours d'un élément nouveau, d'une diastase qui dissolvait la matière solide et en fasse un milieu alimentaire pour les ferments. Ces diastases, en général multiples, sont sécrétées par les ferments eux-mêmes, qui trouvent un premier terrain d'implantation dans les liquides qui humectent le morceau de viande. Ces liquides sont surtout accessibles par l'extérieur : c'est là aussi que les germes sont plus abondants ; car, si le morceau de viande provient d'un animal sain, ses couches profondes sont toujours, à l'origine, absolument dénuées de germes.

C'est donc par la surface que l'ensemencement se fera, et on verra s'y former une couche plus ou moins épaisse, en général d'aspect grisâtre ou verdâtre, formée des mêmes êtres que ceux qui naissent à la surface de certains liquides en voie de fermentation. Quelques-uns de ces êtres, *à la fois aérobies et anaérobies*, pourront profiter des fissures du morceau, des interstices des muscles, des vaisseaux sanguins et des canaux lymphatiques pour s'enfoncer dans les profondeurs.

La fermentation est donc la manière dont se produit un phénomène biologique complexe comprenant : d'une part, un acte chimique de décomposition et de dédoublement des corps organiques, dit *fermentescibles* ; d'autre part, le développement et la multiplication de corps organisés, dits *ferments*.

Pour arrêter la fermentation, qui se produit sur et dans les viandes, il faut atteindre :

1° Les *aérobies* qui, d'après leur mode propre d'existence, ne peuvent vivre que sur les *tissus extérieurs et superficiels*, où ils trouvent la quantité d'oxygène nécessaire à leur développement ;

2° Les *anaérobies*, produit d'une fermentation secondaire qui, avec les diastases, se glissent dans les *tissus profonds*, où ils se multiplient à l'abri de l'oxygène.

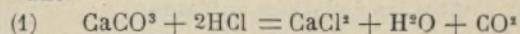
Il s'ensuit ainsi que pour empêcher le développement de ces microorganismes, il faut opérer dans un milieu neutre, aussi sec que possible et à l'abri de l'air atmosphérique, qui est le véhicule de tous les germes.

Ces conditions, essentielles à réunir, présentent quelques difficultés pratiques qui, aujourd'hui, sont résolues. La mise en pratique du procédé « *Electro-Aseptogène* » répond à ce desideratum.

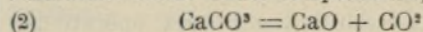
Le gaz neutre, que j'ai choisi comme milieu, est l'*anhydride carbonique*, connu depuis le XVI<sup>e</sup> siècle (Paracelse et Van Helmont) ; on sait qu'il a pour formule chimique  $\text{CO}_2$  et qu'il occupe deux volumes. Beaucoup plus lourd que l'air atmosphérique, il peut donc facilement se substituer à lui dans un espace clos de toutes parts.

L'anhydride carbonique peut être obtenu de plusieurs façons :

1° En décomposant le carbonate de calcium =  $\text{CaCO}_3$  (pierre calcaire, craie ou marbre) à l'aide d'un *acide quelconque*. On emploie le plus généralement l'acide chlorhydrique =  $\text{HCl}$  qui n'est, par le fait, qu'une solution de chlorure d'hydrogène. L'emploi de cet acide présente plusieurs avantages : le résidu de la réaction est formé par le chlorure de calcium =  $\text{CaCl}_2$ , corps soluble dans l'eau et dont la présence n'entrave pas l'attaque du carbonate de calcium par l'acide ; de plus, l'acide chlorhydrique n'est qu'un produit accessoire de certaines industries chimiques et c'est ce qui permet de l'avoir à très bon marché. On peut figurer cette réaction par l'équation suivante :



2° En chauffant, à très haute température, dans des fours construits à cet effet, du carbonate de calcium naturel. L'anhydride carbonique, sous l'influence d'une haute température, se dégage :

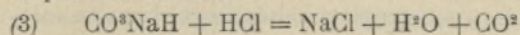


On peut recueillir le gaz dans des gazogènes et s'en servir ensuite au fur et à mesure des besoins. Mais, il faut remarquer que l'anhydride carbonique, ainsi produit, est très impur : il est prudent de le faire passer dans des laveurs convenablement disposés.

3° Actuellement, on trouve, dans le commerce, de l'anhydride carbonique, comprimé sous de très fortes pressions, dans des récipients en acier ou en fonte ; au moyen d'une vis d'obturation, le liquide peut être mis en communication avec l'air extérieur. Il se répand aussitôt au dehors des car-

touches; et, si l'on a soin d'en régler très modérément le débit, ou de le faire passer d'abord dans un détendeur-compresseur, l'abaissement de température, produit par sa détente, n'est pas suffisant pour en proscrire l'emploi.

4° En somme, toutes les réactions, qui permettent d'obtenir de l'anhydride carbonique, peuvent être utilisées; mais, dans la pratique, je me suis arrêté à l'emploi du bicarbonate de soude et de l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, voici comment se passe la réaction :



L'attaque du bicarbonate par l'acide est très vive et n'est entravée par aucune réaction secondaire; de plus, le résidu obtenu est du chlorure de sodium qui a encore une certaine valeur.

**Description de l'appareil.** — En suivant des yeux sur les deux coupes (l'une d'ensemble, l'autre dans le plan horizontal) de l'appareil « *Electro-Aseptogène* » la description qui va suivre, il est

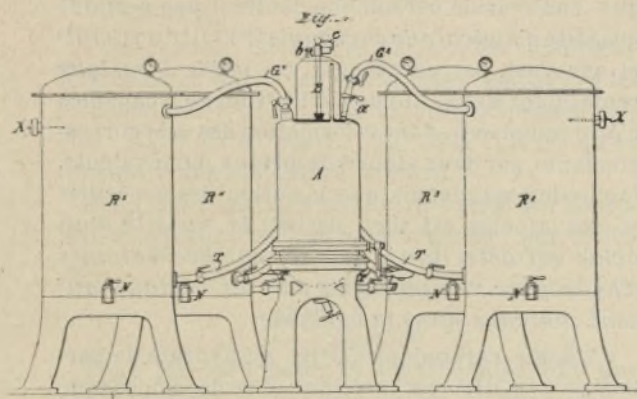
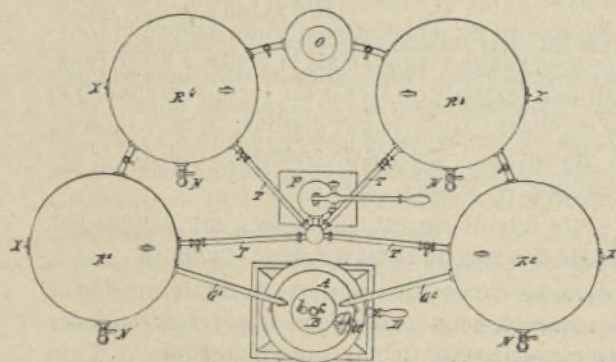


Fig 2



facile de se rendre compte que ce procédé répond à toutes les exigences d'une fabrication journalière et ininterrompue.

A est un générateur comprenant deux comparti-

ments superposés : le compartiment supérieur B est rempli d'acide chlorhydrique que l'on peut introduire par l'orifice *b*, fermé par un bouchon métallique à vis.

Le compartiment A est destiné à contenir du bicarbonate de soude, dilué avec une certaine quantité d'eau; on introduit cette bouillie par l'orifice *a*, fermé par un bouchon métallique à vis. La manette D fait mouvoir un agitateur destiné à hâter le mélange de bicarbonate de soude et d'acide chlorhydrique.

Par des tubes de communication G¹ et G², sur lesquels se trouvent des robinets, le générateur est relié à deux séries de cylindres-autoclaves, couplés deux par deux : R¹, R²; R³, R⁴. Sur chaque cylindre, en X, se trouvent deux manchons de porcelaine, encastés dans la paroi métallique, portant en leur centre un fil d'argent qui peut être relié à une source d'électricité quelconque.

**Fonctionnement de l'appareil.** — Supposons que l'on commence par la batterie de droite, c'est-à-dire par les cylindres R² et R³; on enlève leur couvercle, puis on les remplit des viandes ou des substances organiques que l'on veut conserver. On rajuste les couvercles, on ferme les robinets de vidange, puis on laisse ouvert le robinet fixé sur le tube qui assure la communication entre les deux cylindres du couple.

Le générateur, dont les deux compartiments ont été chargés, au préalable, d'acide chlorhydrique (compartiment supérieur) et de bicarbonate de soude (compartiment inférieur) dilué avec la quantité d'eau nécessaire pour former une bouillie d'assez faible consistance, fonctionne de la manière suivante : sitôt la charge introduite et calculée de manière à obtenir une pression maxima de 10 atmosphères, on ferme tous les orifices. Ensuite, au moyen de la manette *c*, on actionne légèrement et progressivement la vis qu'elle commande et qui soulève le bouchon tronconique, fixé à la tige métallique, qui descend jusqu'au fond du compartiment supérieur du générateur. Ce bouchon, en se soulevant, ménage une issue à l'acide qui tombe dans le compartiment inférieur où se trouve le bicarbonate de soude. Une vive réaction se produit et, dès qu'elle commence, on ouvre le robinet de communication G² qui permet au gaz anhydride carbonique de se précipiter dans le couple droit, formé par les deux cylindres-autoclaves R² et R³, chargés des substances organiques alimentaires dont on veut assurer la conservation. Pendant ce temps, on tourne la

manivelle D, afin d'obtenir le mélange intime de l'acide et du bicarbonate.

Lorsque tout le gaz, formé dans le générateur, est passé dans la batterie des cylindres de droite, on peut fermer le robinet de communication G<sup>2</sup> et ouvrir le robinet de vidange (placé au fond du compartiment à bicarbonate de soude) pour nettoyer le générateur, prêt ainsi à être rechargé.

Quand les substances, placées dans les deux cylindres de droite, ont subi l'action du gaz anhydride carbonique sous pression, pendant un quart d'heure, on ouvre les robinets de communication placés entre les cylindres R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> et le détendeur-compresseur, que l'on fait agir pour refouler le gaz carbonique dans la batterie gauche, formée par les cylindres R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, que l'on a chargés, pendant ce temps, de substances organiques alimentaires.

Lorsque tout le gaz a été enlevé de la batterie de droite et refoulé dans celle de gauche, on ferme les robinets de communication, placés entre les cylindres R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup> et le détendeur-compresseur.

A ce moment, on pourrait déjà retirer des cylindres R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup> les matières qui ont été pénétrées par l'anhydride carbonique ; mais, bien que ce gaz soit neutre et qu'il empêche le développement des germes, les aliments ne sauraient guère se conserver plus de 4 à 6 jours en été, et de 8 à 10 jours en hiver (si la température ne descend pas à 0° ou au-dessous).

La raison de ce fait est simple : c'est que l'anhydride carbonique est un gaz soluble dans l'eau et dans l'air humide ; or, l'air contient toujours une très forte proportion d'eau, généralement à l'état de vapeur. Il s'ensuit que la viande, exposée à l'action de l'air, est pénétrée peu à peu et que l'anhydride carbonique se dissout sous l'influence de la vapeur d'eau. Par conséquent, les germes, véhiculés par l'atmosphère, peuvent de nouveau s'implanter sur les tissus organiques et s'y développer avec la plus grande facilité, puisque le milieu neutre et préservateur a disparu.

Il s'agissait donc de tourner cette difficulté !

Ici, deux questions venaient d'elles-mêmes s'imposer :

1° L'anhydride carbonique est-il bien réellement un anhydride ou un acide ?

2° N'est-il pas possible de remonter plus haut, dans cette même série, pour produire, dans certaines conditions, un gaz lourd et insoluble dans l'air chargé d'humidité, ou presque insoluble ?

D'après les théories atomiques de la chimie mo-

derne, qui sont universellement admises, on appelle *acide* tout composé hydrogéné, dans lequel un certain nombre d'atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un nombre égal d'atomes de *métal*, pour former un sel. Or, si l'on assigne la formule chimique CO<sup>2</sup> à l'anhydride carbonique, on ne saurait le considérer comme un acide, puisqu'il ne contient pas d'hydrogène ; toutefois, si l'on étudie ses propriétés chimiques, on remarque qu'il se conduit comme un acide : il colore la teinture de tournesol en rouge vineux ; il trouble l'eau de chaux en excès, il est complètement absorbé par une solution de potasse ou par des fragments de potasse.

On sait également que l'anhydride carbonique est directement absorbé par les alcalis en dissolution et forme avec eux des sels.

Comment ces phénomènes pourraient-ils donc s'accomplir si l'anhydride carbonique est complètement dépourvu d'hydrogène ?

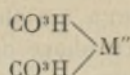
On est donc tout naturellement amené à supposer que l'anhydride carbonique contient une certaine quantité d'*hydrate de carbonyle* CO(OH)<sup>2</sup> ou CO<sup>2</sup>H<sup>2</sup> et que c'est, par conséquent, un *acide bibasique* renfermant deux atomes d'hydrogène, capables d'être remplacés, dans la formation des sels correspondants, par deux atomes de métaux monovalents. (Actuellement, depuis que la notion des molécules et des atomes est bien assise, la *basicité d'un acide est déterminée par le nombre d'atomes d'hydrogène remplaçables par les métaux qui sont contenus dans la molécule*).

« L'acide carbonique CO<sup>2</sup>H<sup>2</sup>, ou hydrate de carbonyle CO(OH)<sup>2</sup>, est inconnu ; il se décompose immédiatement en eau et anhydride carbonique, mais on peut admettre son existence dans la solution aqueuse de ce gaz. Cette solution colore le tournesol en rouge vineux, mais la couleur bleue reparaît par l'exposition à l'air ou lorsqu'on chauffe et qu'on chasse ainsi le gaz dissous. (ED. WILLM ET M. HANRIOT, — *Traité de chimie minérale et organique*. — Tome I, page 699).

Cette hypothèse est singulièrement fortifiée par l'étude des sels de la classe des carbonates :

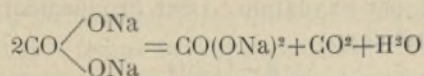
« L'acide carbonique est un acide faible, qui donne naissance à deux classes de sels : les *carbonates normaux* CO<sup>2</sup>Na<sup>2</sup>, CO<sup>2</sup>Ca ; les *bicarbonates*. Parmi ceux-ci, on ne connaît que les bicarbonates alcalins CO<sup>2</sup>M'H comme composés définis. Il est vrai que l'acide carbonique en excès agit sur un grand nombre de carbonates insolubles en les dissolvant,

et on doit admettre que la solution renferme alors un sel acide, soit :

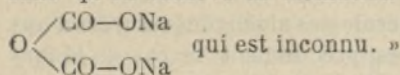


soit l'anhydrosel correspondant  $\text{C}^2\text{O}^2\text{M}'$ . Ces sels sont très instables et se décomposent très facilement par l'exposition à l'air, dans le vide ou par la chaleur ; le carbonate neutre est alors remis en liberté. Cela arrive surtout pour le carbonate calcaïque, qui est dissous dans presque toutes les eaux à la faveur de l'anhydride carbonique. »

« Les bicarbonates alcalins sont beaucoup plus stables et ne sont décomposés que par la chaleur. Ils se décomposent alors d'après l'équation :

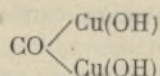


sans qu'on observe la formation de l'anhydrosel



« On connaît encore des carbonates alcalins intermédiaires entre les carbonates neutres et les bicarbonates ; ce sont les *sesquicarbonates* tels que :  $(\text{CO}^2)^2\text{Na}^2\text{H}^2$  (soit :  $3\text{CO}^2, 2\text{Na}^2\text{O}, \text{H}^2\text{O}$ ) qu'on rencontre dans la nature (*trona*).

Enfin, pour certains métaux, il existe des *carbonates basiques* ou *hydrocarbonates* ; par exemple :

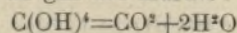


Tous les carbonates et bicarbonates ont une réaction alcaline. (ED. WILLM ET M. HANRIOT. — *Traité de chimie minérale et organique*. — Tome I, pages 699 et 700).

En résumé, l'on voit que presque tous les sels, que l'on rencontre dans la nature, sont formés par l'hydrate de carbonyle et non par l'anhydride carbonique. La bibasicité de ces sels en est un exemple frappant : ainsi, par exemple,  $\text{Na}^2\text{CO}^3$  est le carbonate de sodium, sel neutre, et  $\text{NaHCO}^3$  est le bicarbonate de sodium, sel acide.

Si donc,  $\text{M}'$  est un métal monovalent, ses sels répondront à la formule générale  $\text{M}^2\text{CO}^3$  (sels neutres) et  $\text{M}'\text{HCO}^3$  (sels acides). Si, au contraire  $\text{M}'$  est bivalent, il ne formera qu'un carbonate neutre, dont la formule est  $\text{M}^2\text{CO}^3$ .

Mais, puisque l'acide carbonique est un hydrate correspondant au gaz des marais :

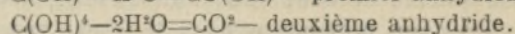
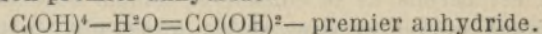


n'était-il pas possible de remonter jusqu'à un acide tétrabasique ?

« Le tétrachlorure de carbone pourrait échanger ses atomes de chlore contre des oxhydrides en donnant l'acide carbonique normal ou orthocarbonique :



Mais, ce composé n'est pas stable : il perd deux molécules d'eau au moment même de sa formation et se transforme ainsi en anhydride carbonique  $\text{CO}^2$ . Il est fort remarquable que les sels de l'acide carbonique, qui sont stables, ne correspondent généralement pas à l'acide orthocarbonique, mais bien à son premier anhydride :



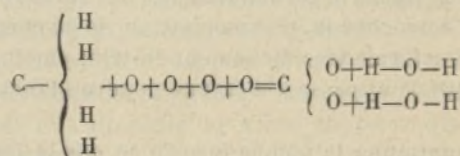
On connaît cependant quelques sels et surtout quelques éthers qui sont des orthocarbonates. (ED. WILLM ET M. HANRIOT. — *Traité de chimie minérale et organique*. — Tome III, page 214).

Certains sels comme  $\text{CuCO}^3\text{CuO}$  peuvent, en effet, être considérés comme des sels de ce genre, parce que  $\text{CCu}^2\text{O}^4$  correspond à  $\text{CH}^4\text{O}^4$ , Cu et  $\text{H}^2$  étant équivalents entre eux.

De même, parmi les éthers de l'acide carbonique on en connaît qui correspondent à  $\text{CO}^4\text{H}^4$ . Qu'il me suffise de citer l'orthocarbonate d'éthyle  $\text{C}(\text{C}^2\text{H}^5)^4\text{O}^4$  obtenu par l'action de la chloropierine  $\text{C}^2(\text{AzO}^2)\text{Cl}^2$  sur l'alcoolate de sodium, qui bout à  $158^\circ$  et dont le poids spécifique est 0,92.

L'acide orthocarbonique  $\text{CO}^4\text{H}^4$  peut donc être considéré comme un corps réellement existant et correspondant à l'acide orthophosphorique  $\text{PH}^3\text{O}^4$ .

Si nous étudions la formule de constitution de cet acide, nous pouvons remarquer que les quatre affinités du carbone sont saturées par deux atomes bivalents d'hydrogène ; les deux autres atomes d'oxygènes sont saturés par les quatre affinités de l'hydrogène dans la formation de deux molécules d'eau ; et, réciproquement, les deux affinités de chaque atome d'hydrogène sont saturées, dans l'acide carbonique, par deux des quatre affinités du carbone pour un atome d'oxygène, dans l'eau par les affinités simples de deux atomes d'hydrogène, ce que l'on pourrait représenter par le schéma suivant :



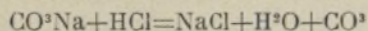
De cette façon, chaque affinité est saturée par une autre, et la somme de toutes les affinités de la molécule peut toujours se représenter par un nombre entier.

De son poids atomique = 79,81 nous pouvons en déduire le poids spécifique théorique, en divisant ce poids atomique par 28,87.

Il serait donc de 2,764 à 2,769 puisqu'il y a une différence semblable entre le poids spécifique théorique et le poids spécifique observé de l'anhydride carbonique.

C'est ce gaz beaucoup plus dense que l'anhydride carbonique  $\text{CO}_2$  que j'ai toujours cherché à obtenir: il est permis de le considérer comme beaucoup moins soluble et assez stable, lorsqu'il a pénétré dans les tissus profonds et dans le réseau vasculaire des substances solides organiques alimentaires.

Revenons maintenant à la formule (3):



D'après la construction de notre appareil, on voit que l'anhydride carbonique est produit dans un générateur fermé et qu'il est ensuite dirigé dans des autoclaves absolument étanches. Par conséquent, il est possible, puisque la réaction a lieu à l'abri de l'air et que le gaz est comprimé en vase clos et au contact des substances organiques, que la molécule d'eau ne se sépare pas entièrement de l'anhydride carbonique et qu'il y ait un mélange de  $\text{CO}^2$  contenant une très grande quantité d'hydrate de carbonyle  $\text{CO}^2\text{H}^2$  (peut-être ce dernier anhydride forme-t-il la presque totalité du mélange gazeux?).

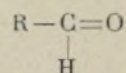
Quand les viandes ont été bien imprégnées de ce mélange et que l'on a fait passer le gaz de la batterie de droite dans celle de gauche, on referme les robinets de communication de la batterie de droite, puis on ouvre les robinets T mettant en communication cette seule batterie avec la pompe à refoulement P, au-dessous de laquelle se trouve un réservoir (non figuré dans le dessin) contenant de l'eau fraîche (à la température ambiante), additionnée de 1/400 de formaldéhyde  $= \text{CH}^2\text{O}$ , dans laquelle on a préalablement fait dissoudre 25 pour cent en poids de chlorure de sodium  $= \text{NaCl}$ . Ces vingt-cinq pour cent en poids de chlorure de sodium, dissous dans la formaldéhyde, ont surtout pour but d'empêcher la polymérisation de ce corps qui se transforme très facilement en trioxyméthylène  $= (\text{CH}^2\text{O})^3$  et passe à l'état de poudre blanche solide.

On actionne la pompe jusqu'à ce que le liquide,

refoulé dans les autoclaves de la batterie de droite, atteigne une pression égale ou même légèrement supérieure à celle qui a été obtenue avec le gaz, pendant la première phase de l'opération. On maintient cette pression pendant 20 minutes, ou même une demi-heure, si la température est très élevée.

Que va-t-il se passer dans les profondeurs des tissus de la viande soumise à cette opération et déjà pénétrée par l'hydrate de carbonyle ou, du moins, par le mélange des deux hydrates de l'acide carbonique?

La formaldéhyde appartient, comme son nom l'indique, à la classe des aldéhydes, c'est-à-dire de corps obtenus des alcools en leur enlevant de l'hydrogène par oxydation. Leur groupement fonctionnel est donc:



et la formule générale des aldéhydes saturées d'hydrogène (ce qui est précisément le cas de la formaldéhyde ou aldéhyde formique) est  $\text{C}^n \text{H}^{2n}\text{O}$ .

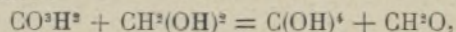
Ces corps, par suite de leur origine, peuvent donc très facilement se combiner: le nombre des isomères, correspondants à un carbure donné, est le même que celui des acides et des alcools primaires; les fonctions aldéhydique et alcool primaire peuvent être respectivement transformées en fonction acide; du reste, ces trois fonctions exigent, pour être créées, une fonction carbure primaire:  $\text{R}-\text{CH}^3$ .

La formaldéhyde, que nous employons, est désignée de façons très différentes. On l'appelle encore: formol, formaline, aldéhyde formique, aldéhyde méthylque, méthylal, oxyde de méthylène; mais, à mon avis, c'est le nom de MÉTHANAL qui devrait lui être exclusivement consacré.

Or, ce corps, sous diverses influences, se condense et se polymérise; tel qu'on l'utilise, dans le commerce, c'est un liquide qu'il est impossible de concentrer à plus de 40 0/0, si l'on veut éviter un changement d'état.

C'est donc, en réalité, un hydrate de formaldéhyde, qui correspond à la formule chimique:  $\text{CH}^2(\text{OH})^2$ .

Lorsque cet hydrate de formaldéhyde arrive à l'intérieur des tissus organiques, déjà pénétrés d'hydrate de carbonyle, il doit se produire une nouvelle réaction, probablement d'après l'équation suivante:



de sorte que l'acide orthocarbonique se charge de vapeurs de formaldéhyde et ne sert plus, sous les diverses influences de la température, que de véhicule à un antiseptique dont le pouvoir est très considérable, puisqu'il peut conserver le sang liquide, avec sa belle couleur purpurine, en l'empêchant de se coaguler. En un mot, il se produit un phénomène de CIRCULATION INTRA-ARTÉRIELLE, à l'aide d'un mélange de gaz et de liquide, et ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que la dessiccation intérieure des tissus soit complète.

Après cette opération, on enlève le couvercle des autoclaves et on retire les substances organiques qui y étaient enfermées ; *la préparation est terminée* et il suffit ensuite d'exposer ces produits à l'air, ou mieux, dans un courant d'air, pendant tout le temps de la conservation.

Toutefois, et dans les moments les plus chauds de l'été, on peut encore prolonger la durée de la conservation, à l'aide d'une troisième opération. Quand les viandes sont plongées dans le bain liquide sous pression, on peut relier les fils d'argent X à un courant d'électricité quelconque ; dans le bain et à l'intérieur des autoclaves, on disposera une cathode et une anode en charbon de cornue ou en platine.

Sous l'influence de ce courant électrique, on obtiendra la décomposition du chlorure de sodium dissous dans le méthanal ; une petite quantité de chlore à l'état naissant sera mise en liberté et produira une action conservatrice dont l'effet n'est pas négligeable. Le passage du courant, pendant une demi-heure, suffira amplement et il n'est pas utile de pousser plus loin le trempage qui se fait en même temps.

La forme et la disposition de ces appareils nous permettent donc de faire un travail continu : en effet, pendant que les viandes, enfermées dans la batterie de droite, reçoivent l'action du gaz, on peut charger la batterie de gauche ; après avoir fait passer le gaz dans la batterie de gauche, on exécute le trempage dans la batterie de droite ; on décharge vivement cette dernière puis on la recharge et on y fait repasser le gaz. Le cycle de ces opérations peut continuer ainsi pendant toute une journée, sans être jamais interrompu.

Ces manipulations sont, comme on le voit, très simples et peuvent se succéder très rapidement ; par conséquent, le rendement d'un semblable appareil peut devenir très considérable. De plus, le calcul des dosages de matières premières n'exige que

la connaissance des quatre règles de l'arithmétique et la notion de quelques principes de chimie que la mémoire peut très aisément retenir.

L. DE BELFORT DE LA ROQUE  
Ingénieur-chimiste.

## DEUXIÈME CONGRÈS DE CHIMIE APPLIQUÉE (Suite)

### LA GUTTA-PERCHA

Par M. J.-A. MONTPELLIER

Chimiste de l'administration des Postes et des Télégraphes.

#### IV. — Etudes des principes immédiats de la gutta-percha.

*Gutta.* — La gutta réunit les propriétés utiles de la gutta-percha et est, dans les bonnes qualités, le plus abondant des trois principes immédiats. Elle entre pour une proportion de 40 à 85 % dans la composition du produit naturel purifié.

On peut la préparer en dissolvant la gutta-percha purifiée dans le chloroforme et versant ensuite cette dissolution dans de l'alcool absolu qui précipite la gutta sous forme de flocons blancs.

D'après Oudemans (1858-59) et E.-H. von Bamhauer (1859), sa composition centésimale serait la suivante :

Carbone.....	88,24
Hydrogène.....	11,76
	<hr/> 100,00

correspondant à la formule  $C^{88}H^{12}$ .

La gutta possède la plupart des caractères de la gutta-percha épurée. A la température de 10° à 20°, elle est blanche, douce au toucher, flexible et extensible, mais pas élastique. A 45° elle devient pâteuse et prend une coloration jaunâtre. En élevant encore la température, elle devient poisseuse et plus translucide. Entre 100° et 110°, elle éprouve la fusion pâteuse ; elle devient liquide et bout à 130° en donnant comme produits à la distillation, une huile et un carbure gazeux.

Complètement soluble dans le chloroforme, le toluène et le sulfure de carbone, elle est insoluble dans l'alcool et l'éther anhydres ; d'après Arpper, elle ne serait insoluble dans l'éther qu'après avoir été traitée préalablement par l'alcool.

Lorsque la gutta est très divisée, elle absorbe très rapidement l'oxygène de l'air. Même en masse, elle est très altérable et ne se conserve que très difficilement.

A chaud, l'acide azotique la décompose et il se produit de l'acide formique et de l'acide cyanhydrique. L'acide chlorhydrique la transforme en une masse brun noirâtre.

*Fluavile*. — La fluavile est une résine solide, amorphe, jaune, diaphane, dure et cassante.

Elle devient pâteuse vers 50° et est complètement fluide entre 100° et 110°. Au-dessus de 120°, elle se décompose en donnant des carbures d'hydrogène et des vapeurs acides.

Sa densité est supérieure à celle de l'eau.

Insoluble dans l'eau, elle se dissout à froid dans l'alcool et l'éther anhydres, la benzine, l'essence de térébenthine, le toluène, le sulfure de carbone et le chloroforme.

Pour la préparer, on épuise la gutta-percha par l'alcool absolu froid et cette dissolution évaporée abandonne la fluavile. Il est très difficile de la séparer complètement de son dissolvant et on n'y arrive qu'en la chauffant à 100° dans le vide.

Les alcalis concentrés et les acides étendus sont sans action, ainsi que l'acide chlorhydrique concentré.

Elle est attaquée aussi énergiquement que la gutta-percha par l'acide azotique fumant et l'acide sulfurique monohydraté.

Sa composition centésimale est la suivante :

Carbone.....	83,33
Hydrogène.....	11,11
Oxygène.....	5,56
	100,00

correspondant à la formule  $C^{20}H^{22}O$ .

*Albane*. — L'albane est une résine blanche que l'on obtient cristallisée lorsqu'on laisse refroidir lentement sa dissolution dans l'alcool bouillant. Ces cristaux sont lamelleux, diaphanes et forment des groupes mamelonnés irradiés d'un centre commun.

Sa densité est plus grande que celle de l'eau. Elle fond à 160°. Entre 175° et 180°, elle acquiert une fluidité comparable à celle de l'huile, sans se décomposer. Elle se solidifie par le refroidissement en éprouvant un retrait qui la fendille, et reste transparente, tandis que les cristaux paraissent généralement opaques.

L'albane est soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, le toluène, l'éther, la benzine et l'essence de térébenthine. L'alcool absolu n'en dissout à froid que 5,10/0; à l'ébullition il en dissout 54 0/0.

En présence des acides et des alcalis, elle se comporte comme la fluavile.

Sa composition centésimale est.

Carbone.....	78,94
Hydrogène.....	10,58
Oxygène.....	10,58
	100,00

Sa formule est donc  $C^{20}H^{22}O^2$ .

Chauffée à 130° elle perdrait une molécule d'eau et sa formule deviendrait  $C^{20}H^{20}O$ .

#### V. — Méthode d'analyse.

La méthode d'analyse que j'ai imaginée est basée sur les différences qui existent dans les propriétés des trois principes immédiats dont est formée la gutta-percha.

On sait que l'air et la lumière agissent sur la gutta-percha et lui font perdre, plus ou moins rapidement, les qualités qui la font rechercher pour les diverses applications qu'elle a reçues. Cette altération est le résultat d'une oxydation qui transforme la *gutta* en résines : *fluavile* et *albane*.

Il y a donc intérêt à doser, dans une gutta-percha commerciale, la quantité de gutta pure qu'elle contient, puisque c'est cette substance qui lui communique ses qualités et lui donne de la valeur. Moins une gutta-percha sera oxydée, autrement dit résinifiée, plus longue sera sa durée, et c'est un point essentiel dans certaines applications, la fabrication des câbles télégraphiques, par exemple.

En dehors de l'action de l'air et de la lumière, il est une autre cause d'oxydation qui intervient pour activer l'altération de la gutta-percha. C'est la quantité d'eau que renferme toujours, dans des proportions très variables, le produit manufacturé, par suite de diverses opérations qu'il a dû subir.

Le dosage de l'eau est donc très important et a sa valeur dans l'appréciation que peut formuler le chimiste à la suite d'une analyse.

Enfin il est essentiel de pouvoir se rendre compte de la manière dont le nettoyage du produit brut a été effectué et en même temps de s'assurer que des matières étrangères n'ont pas été ajoutées dans un but de fraude.

Pour effectuer une analyse complète, il faut rechercher :

1. La quantité de gutta pure et de résines : fluavile et albane ;
2. La quantité d'eau ;
3. La quantité d'impuretés. (A suivre).

## COMPTES RENDUS DES SOCIÉTÉS SCIENTIFIQUES ÉTRANGÈRES

*Society of Chemical Industry. — Séance du 3 mai.*  
— Lewkowitch parle des tentatives effectuées en vue de la transformation de l'acide oléique en autres acides gras susceptibles d'emploi pour la fabrication des bougies. Il cite et décrit de nombreuses expériences, mais le problème si attrayant ne semble pas avoir été résolu, car si l'auteur a obtenu une transformation partielle, ce n'est qu'avec un rendement assez mauvais. Or la question du rendement décide de tout dans l'industrie.

Néanmoins cette production en petit de la stéarolactone et de l'acide hydroxystéarique permettra de trouver peu à peu tous les petits coups de main nécessaires pour arriver à un bon rendement. Au point de vue scientifique tout le mémoire de Lewkowitch est d'un grand intérêt.

*Chemical Society. — Séance du 3 juin.* — Marsh et Gardner ont obtenu le camphénol par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le chlorocamphène et le bichlorure de camphène. A. G. Perkin cherche à démontrer que l'apigénine est un dérivé de la chrysine, la matière colorante des bourgeons de peuplier.

*Séance du 20 mai.* — On admet généralement que, lors de la dissolution dans l'acide nitrique, des alliages de platine et d'argent, 5 à 9 0/0 de platine arrivent à se dissoudre avec l'argent. Spiller n'a jamais pu dissoudre plus de 1 0/0 de platine dans les conditions indiquées.

*Séance du 6 mai.* — Jenkins et Smith communiquent des recherches présentant un intérêt métallurgique. Ils prouvent la non-existence du composé  $PbS^2O^2$  que l'on avait admis pour pouvoir expliquer les réactions qui se passent à des températures élevées entre l'acide sulfureux et le plomb et l'air et la galène.

*Séance du 29 avril.* — Caldecott a constaté que les pyrites aurifères du Witwatersrand ne renferment pas de proto-sulfure de fer, mais que ce dernier se reconnaît aisément après broyage et dépôt dans les bassins. Cela permettrait d'admettre que dans les transformations des pyrites de fer, il y a tout d'abord formation de protosulfure et que ce n'est qu'après qu'il se forme également du protosulfate.

Congrès international de l'instruction technique. — Séances à la *Society of Arts* de Londres. — Voici

parmi les séances celles qui se rapportent à la chimie industrielle :

*Séance du 15 juin.* — Communication du professeur Otto Witt au sujet des relations qui existent entre l'enseignement de la chimie proprement dite et celui de la chimie appliquée. Le savant professeur n'admet pas qu'il y ait une différence essentielle entre les méthodes de recherche de la chimie pure et celles de la chimie appliquée. Inutile, à son avis, de chercher, par un enseignement quelconque à faire des spécialistes qui sauront bien se former eux-mêmes dans le cours de la vie pour peu qu'ils aient une connaissance générale de la chimie et des sciences accessoires. — Communication de Armstrong, professeur de chimie au *Central technical College of the City and Guilds of London Institute*. Armstrong insiste surtout sur la difficulté qu'il y a à trouver des professeurs passionnés. Il faudrait des maîtres pouvant communiquer à leurs élèves l'entrain et l'extrême désir des recherches, des découvertes. S'il en existe ils ne sont pas très nombreux.

J. H. Gladstone parle de l'enseignement de la chimie dans les classes du soir. Il tend surtout à rappeler que ces cours ne peuvent et ne doivent pas s'éloigner de leur but qui est de développer les facultés d'observation et de raisonnement. — Le professeur George Lunge de Zurich qui est un spécialiste en chimie technique fait également une conférence sur l'enseignement de la chimie. Il insiste ensuite sur la nécessité qui s'impose pour les manufacturiers anglais d'apprécier davantage les recherches chimiques et de ne pas considérer le laboratoire comme un objet de luxe.

*Society of Public Analysts. — Séance du 7 avril.* — Il a été donné lecture d'une note de Liversiege concernant la détermination du poids spécifique de l'alcool et des corrections pour les différentes températures. Liversiege montre les divergences dans les méthodes employées ; il parle ensuite du dosage indirect de l'alcool et montre que le calcul de la quantité d'alcool d'après le poids spécifique d'un liquide et d'après la quantité de résidu solide peut être effectué avec avantage dans les cas où la présence d'huiles étherées rendent la distillation imparfaite. Il donne des exemples d'application de cette méthode de dosage indirect pour différentes teintures alcooliques, la teinture de myrrhe, la teinture d'iode, etc.

— Nous avons résumé ce qui intéresse nos lec-

teurs des séances de mai et de juin ; la prochaine réunion aura lieu en octobre.

A la séance du 3 mars nous avons remarqué une communication de Bodmer et Moor. Les auteurs étudient les différentes méthodes de recherche du cuivre dans les conserves de pois verts. Ils montrent qu'il y a parfois près d'un décigramme de cuivre par kilogramme de matière dans les conserves de petits pois, de haricots verts, de macédoines (mélanges de végétaux). Les méthodes employées sont nombreuses. Il y a en particulier la méthode colorimétrique à l'hydrogène sulfuré, celle à l'ammoniaque, ensuite celle au ferrocyanure, puis la méthode de précipitation électrolytique. Les méthodes colorimétriques ne sont pas parfaites, mais elles donnent plus de précision que la méthode électrolytique où l'on risque de précipiter de l'étain avec le cuivre. Celle au ferrocyanure convient pour des quantités très faibles de cuivre, étant la plus sensible. — Un point à distinguer c'est l'analyse séparée du liquide et des petits pois.

Il sera bon d'avoir un peu plus de données au sujet de la teneur en cuivre des diverses conserves, attendu que les chimistes ne sont pas tous d'accord à ce sujet.

E. ACKERMANN.

## TEINTURE DES TISSUS

(SUITE)

**270.** — *Application à la laine.* — On teint à 60°, dans un bain légèrement acidulé par de l'alun.

La soie se teint de la même manière que la laine.

Cachou.

**271.** — Cette matière colorante importante provient de diverses espèces d'*Acacia*, d'*Areca* et d'*Uncaria*, qui croissent dans l'Inde. Elle est très employée pour la teinture du coton, pour obtenir divers tons de brun, d'olive, de gris, de noir, et pour la teinture en noir de la soie. On l'emploie peu pour la laine.

**272.** — *Application au coton.* — La couleur brune que donne le cachou sur le coton est remarquable par sa résistance à la lumière, au savon, aux alcalis, aux solutions acides, et même au chlorure de chaux.

Pour obtenir le brun cachou, on travaille le coton pendant 1/2 heure à 1 heure, à 60 à 70° cent., dans une solution contenant 10 à 20 grammes de cachou par litre. Après avoir exprimé le coton et l'avoir

laissé refroidir, on le travaille pendant 1/2 heure, à 60° cent., dans un bain nouveau, contenant 1 à 2 grammes de bichromate de potasse par litre ; on fait suivre d'un bon lavage. Pour les tons foncés, on recommence l'opération entière deux ou trois fois. Le coton attire du premier bain la *catechine*, qui à l'état pur, est complètement blanche. Mais dans le second bain, elle est aussitôt complètement oxydée, en *acide japonique* brun insoluble, à la surface et à l'intérieur de la fibre.

On obtient un brun plus foncé, en ajoutant au bain de teinture du sulfate ou de l'acétate de cuivre, dans la proportion de 6 0/0 du poids de cachou.

On peut obtenir diverses teintes par l'application subséquente d'autres bois de teinture, sans employer d'autre mordant. Dans ce cas, le coton chromé est simplement lavé, et teint dans la solution nécessaire de bois de teinture. La faible quantité d'oxyde de chrome qui se précipite invariablement sur la fibre pendant le chromage, agit dans ce cas comme mordant.

Une méthode bien connue pour obtenir ces nuances ensuite, consiste à passer le coton dans une solution chaude de cachou, à laquelle on a ajouté l'extrait de bois de teinture, et à brunir ensuite (de préférence dans un bain séparé) avec du sulfate de cuivre ou du sulfate de fer, ou les deux réunis, et à passer finalement dans le bain de bichromate de potasse.

Lorsque la résistance à la lumière n'est pas essentielle, on peut faire suivre d'une teinture dans les couleurs dérivées du goudron de houille, dans le but de modifier la couleur primitive du cachou. A ce dessein, on emploie beaucoup le brun Bismarck, et la fuchsine.

On obtient un noir au cachou sur coton, en le travaillant dans une décoction chaude de cachou, en faisant suivre du mordantage au bichromate, et en passant à froid dans le nitrate de fer, à 2° Tw (densité 1,01) ; on lave et on teint en campêche. Les noirs sur le *coton-laine*, résistent bien au foulage.

**273.** — *Application à la laine.* — Comme il a été dit, le cachou s'emploie peu pour la teinture de la laine, quoiqu'il donne de belles couleurs brunes, résistant bien au foulage et au dégraissage par les solutions alcalines. Employé en excès, il rend la laine rude au toucher, et détruit ses propriétés feutrantes.

On peut, pour la laine, employer un mode de teinture analogue à celui du coton.

On fait bouillir la laine pendant 1 heure à 1 heure 1/2, avec 10 à 20 0/0 de cachou, et l'on brunît à

80 ou 100° cent., dans un bain séparé, pendant 1/2 heure, avec 2 à 4 0/0 de sulfate de cuivre, de sulfate de fer, ou de bichromate de potasse.

On peut obtenir différents bruns très solides, en ajoutant au bain de teinture du bois de Camwood, de de l'alizarine, du campêche, etc.

**274. — Application à la soie.** — Le principal usage du cachou, pour la teinture de la soie est de donner de la charge à la soie teinte en noir. Dans ce but, on préfère la variété jaune (Gambir).

Voici un aperçu de son mode d'application, pour les noirs fortement chargés.

Après décourage, immersion dans le sulfate de protoxyde de fer basique, et teinture en bleu de prusse, on travaille la soie pendant 1 heure, à 60 ou 70° cent., dans un bain contenant 100 à 200 0/0 de cachou. Lorsqu'on ne veut donner que peu de charge à la soie, on opère à la température de 50° cent., et la force du bain de cachou n'excède pas 4 à 5° Tw (densité 1,02 à 1,025). A cette température, la soie est chargée dans la proportion de 10 à 12 0/0, mais à 60 ou 70°, cette proportion s'accroît jusqu'à 30 ou 40 0/0.

On obtient le maximum de charge en combinant l'emploi du cachou et du protochlorure d'étain. On entre la soie dans le bain de cachou, à 50° cent., pendant 1 heure, puis on l'en retire. Après avoir fait dissoudre dans le bain 5 à 15 0/0 de protochlorure d'étain (selon le nombre de bains de rouille antérieurs), on rentre la soie, et on la travaille pendant 1 à 2 heures, à 70 ou 75° cent. On doit éviter autant que possible l'exposition de la soie à l'air, sans quoi le sel d'étain s'oxyde, et la soie devient rude au toucher. Le protochlorure d'étain agit comme réducteur, et il facilite, dit-on, la formation de l'oxyde ferraro-ferrique, mais il se fixe en même temps une quantité considérable d'oxyde d'étain sur la fibre.

Si l'on n'a pas ajouté de protochlorure d'étain au bain de cachou, on doit conserver ce bain, parce qu'il n'est pas épuisé. Les bains de cachou ayant servi, donnent même de meilleurs résultats que les neufs, à la fois en ce qui concerne la charge et la couleur. Si l'on a ajouté du protochlorure, le bain n'est plus utilisable, et doit être jeté.

#### APPLICATION DES MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES.

**275. — Les matières colorantes artificielles** dérivent presque toutes du goudron de houille, et on peut les classer de la façon suivante, d'après leur composition chimique.

I. — Dérivés nitrés.

II. — Azoxydérivés.

III. — Hydrazones.

IV. — Colorants azoïques comprenant : dérivés amido-azoïques, oxy-azoïques, et polyazoïques (disazoïques et triazoïques).

V. — Colorants dérivés du triphénylméthane, comprenant les dérivés de la rosaniline, de l'acide rosolique, les phtaléines.

VI. — Oxyquinones.

VII. — Quinone-oximes.

VIII. — Quinone-imides, comprenant les indamines, les indophénols, les thiazines, les oxazines, les dichroïnes.

IX. — Dérivés aziniques, comprenant les Eurhodines, les Safranines.

X. — Indulines.

XI. — Noir aniline.

XII. — Dérivés quinoléniques et acridiniques.

XIII. — Couleurs minérales.

XIV. — Couleurs diverses.

Quoique le nombre des colorants dérivés du goudron soit grand, et que leur composition chimique soit variée, leurs modes d'application sont relativement limités, et à ce point de vue, ils peuvent être classés de la façon suivante :

1° Colorants acides.

2° Colorants basiques.

3° Colorants fournis sur fibre pour coton, directs ou substantifs.

4° Colorants teignant sur mordants.

5° Colorants teignant sur mordants.

**276. — Les matières colorantes acides** sont ainsi appelées parce qu'elles s'appliquent principalement à la laine et à la soie, bain acide. Elles sont pour la plupart, inapplicables au coton.

On teint généralement la laine en ajoutant 5 0/0 d'acide sulfurique à 168° Tw (densité 1,84), et 10 à 20 0/0 de sulfate de soude, et en élevant graduellement la température jusqu'au bouillon dans l'espace de 3/4 d'heure, puis on continue l'ébullition pendant 1/4 d'heure. Dans quelques cas, on peut remplacer avec avantage les substances ci-dessus indiquées par 10 à 15 0/0 de bisulfate de soude ou d'acide acétique à 8° Tw (densité 1,04), ou d'alun. Lorsqu'on a affaire à des matières colorantes qui sont susceptibles de se teindre irrégulièrement, on peut ajouter jusqu'à 100 0/0 de sulfate de soude, ou bien on peut ajouter l'acide sulfurique graduellement, par petites quantités à la fois. Dans de tels cas, les bains ne sont généralement pas épuisés, et doivent être conservés.

Pour teindre la soie avec les couleurs acides, on se sert d'un bain contenant environ 4 parties d'eau et une partie de savon coupé, et légèrement acidifié avec de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique.

Lorsqu'on applique les couleurs acides au coton, on emploie des bains bouillants très concentrés, auxquels on ajoute 10 0/0 et plus de sel ordinaire ou d'alun. On laisse sécher la matière teinte sans la laver. Cette manière d'opérer doit plutôt être regardée comme une méthode par imprégnation, que comme une véritable teinture.

Les *matières colorantes basiques* s'appliquent à la laine et à la soie, en bain neutre ou en bain alcalin, ou bien dans un bain légèrement acidulé par de l'acide sulfurique. La température est élevée graduellement jusque vers 95° cent. Toute eau contenant du bicarbonate de chaux doit d'abord être neutralisée par un acide.

Ces couleurs conviennent aussi au coton, qui est alors mordancé avec l'acide tannique que l'on fixe au moyen du tartre émétique, ou d'un autre sel d'antimoine, et la teinture se fait de 40 à 50°, pendant 1/2 heure et plus.

**277.** — Les *couleurs directes pour coton* sont, comme leur nom l'indique, spécialement utilisées pour la teinture du coton. On se sert d'un bain bouillant, de préférence concentré, auquel on ajoute 3 à 5 0/0 de savon, de phosphate de soude, ou d'un autre sel alcalin, ou de bains moins concentrés, avec addition de quantités plus grandes de sel ordinaire ou de sulfate de soude, de 10 à 100 grammes par litre, selon le degré de solubilité de la matière tinctoriale (plus la solubilité est considérable, plus il faut de sel), et d'une petite quantité (1 0/0) de carbonate de soude, ou quelquefois d'acide acétique.

La laine et la soie se teignent fréquemment avec ces couleurs comme dans le cas de couleurs acides.

**278.** — Les *colorants sur fibre* s'appliquent sur tout au coton, et comprennent entre autres ce qu'on appelle *couleurs azoïques insolubles*, qu'on obtient sur la fibre elle-même, en imprégnant d'abord le tissu d'une solution alcaline d'un phénol, et en passant immédiatement après séchage dans une solution froide d'un composé diazoïque, qu'on prépare à part, un peu auparavant, par l'action de l'acide nitreux (azotite de soude, acide chlorhydrique) sur la solution très froide d'une amine (comme l'aniline, etc.), sous forme de son chlorhydrate. La coloration qui varie selon le phénol et l'amine employés, est ainsi développée immédiatement sur la fibre.

Dans d'autres cas, on teint d'abord le tissu au

moyen d'une coloration, contenant un groupe amidé; puis on le passe dans une solution d'acide nitreux pour diazoter l'amine, et finalement, dans une solution de phénol ou d'amine.

De cette façon, la couleur primitive se trouve transformée en une couleur nouvelle et souvent plus utile.

On peut comprendre, dans la catégorie des couleurs produites sur fibre le noir d'aniline, le bistre de manganèse, et les autres couleurs minérales.

Les *colorants tirant sur mordant* comprennent les matières tinctoriales, qui ne s'appliquent avec succès à la laine, à la soie, au coton, que lorsque ces tissus ont été mordancés au moyen de sels métalliques, comme cela a déjà été décrit. Elles comprennent l'alizarine, et toutes ces matières colorantes d'un caractère acide faible, qui donnent, avec les oxydes métalliques ces composés colorés insolubles, connus sous le nom de laques.

Les initiales données ci-dessous seront ajoutées aux noms des colorants, pour indiquer les maisons qui les fabriquent.

(Ber) Société pour la fabrication de l'aniline, Berlin.

(B) Badische, fabrique de soude et d'aniline, Ludwigshafen sur Rhin.

(S. G. I.) Société pour l'industrie chimique, Bâle.

(B. K.) Beyer et Kegel, Leipzig-Lindenau.

(B. S. S'p) Brooke, Simpson et Spiller, Londres.

(By) Fabrique de matières colorantes anciennement F. Bayer et Co, Elberfeld.

(G) Leopold Casella et Co, Francfort-sur-le-Mein.

(Cl Co) Aniline Clayton Co, Clayton Manchester.

(Cz) Casthelaz et Bruere, Rouen.

(D) Dahl et Co, Barmen.

(D. H) L. Durand, Huguenin et Co, Bâle.

(F) A. Fischesser, Mulhouse.

(G) J. R. Geigy, Bâle.

(H) Read, Hollyday et fils, Huddersfield.

(K) Kalle et Co, Biebrich-sur-Rhin.

(K. S') Kern et Sandoz, Bâle.

(L) A. Leonhardt et Co, Mühlheim en Hesse.

(M) Fabrique de matières colorantes anciennement : Meister, Lucius et Bruning, Höchst-sur-Mein.

(Mo) Gillard. P. Monnet et Cartier, à Lyon.

(Oe) K. Oehler, Offenbach-sur-Mein.

(P) Société anonyme des matières colorantes, St-Denis (A. Poirrier, Dalsace).

(Sch) Schoellkopf. Buffalo. U. S. A.

(P. M) Tillmann et Co. Uerdingen-sur-Rhin.

(W. B.) Wood et Bedford, Leeds.

W. N. fabrique de couleurs de Griesheim W. Noetzel et Co. Griesheim-sur-Mein.

Les proportions p. 0/0, indiquées dans les chapitres, suivants se rapportent à la quantité de matières à teindre.

### DÉRIVÉS NITRÉS.

280. — Ce groupe comprend les dérivés nitrés de divers phénols et amines.

*Acide picrique*  $[C^6H^2(AzO^2)^3OH]$ . Cette matière colorante est un trinitrophénol obtenu par l'action de l'acide azotique sur le phénol dissous dans de l'acide sulfurique concentré.

Il est appliqué à la laine et à la soie comme *colorant acide*, mais il est presque entièrement remplacé par le jaune naphthol S, le jaune de quinoléine, etc. Il n'est pas employé pour le coton.

Il donne un jaune citron pur, ou même un jaune verdâtre, qui résiste mal au lavage et au foulage, et qui devient rapidement orangé par l'exposition à l'air. Cette dernière propriété, plus ou moins accentuée, caractérise un grand nombre de couleurs nitrées. La teinture décharge facilement sous l'influence de la chaleur et du frottement.

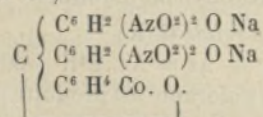
*Jaune naphthol (B)*  $[C^{10}H^2(AzO^2)^2ONa + H^2O]$ . Cette matière colorante est un sel de soude d' $\alpha$ -naphthol binitré, préparé par l'action de l'acide azotique sur une solution d' $\alpha$ -naphthol dans de l'acide sulfurique concentré.

On le connaît aussi sous le nom de Jaune de Martius, jaune de Manchester, jaune de naphthaline, jaune de naphtylamine, etc.

On l'applique à la soie et à la laine comme couleur acide, et il donne un jaune brillant, peu résistant à la lumière et au foulage, et qui décharge facilement.

*Jaune naphthol S (B)(M)*  $[C^{10}H^2(AzO^2)^2ONa SO^2Na]$ . Cette matière colorante est un composé sulfoné du jaunennaphthol(B). On l'appelle également jaunennaphthol, jaune acide S, Citronine A (L). On l'applique à la soie et à la laine comme *couleur acide*, et il donne un jaune brillant, peu résistant à la lumière ou au foulage, mais non sublimable, et par conséquent ne déchargant pas.

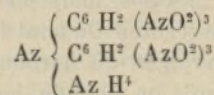
*Aurotine (Cl. Co)* —



Cette matière colorante est le sel sodé de la phénol-phthaléine tétranitrée. On l'applique à la laine

comme couleur acide, avec addition d'acide acétique au bain de teinture. On peut aussi l'appliquer sur mordant, en mordantant avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, et en teignant sans rien ajouter. Elle donne une nuance jaune orangé et jaune olive, qui résiste assez bien à la lumière et au foulage. Elle prend une teinte plus orangée par l'exposition à la lumière.

*Aurantia.*



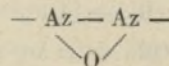
Cette matière colorante, connue aussi sous le nom de *jaune impérial*, est le sel ammoniacal de l'hexanitro-diphénylamine, produit par l'action de l'acide nitrique sur la diphénylamine, dissoute dans l'acide sulfurique fumant.

On l'applique à la soie et à la laine comme couleur acide, et elle donne un rouge orangé, qui devient rapidement d'un brun terne par l'exposition à la lumière.

On l'emploie également pour teindre le cuir. L'emploi de cette matière colorante produit parfois des éruptions de la peau.

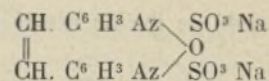
### AZOXYDÉRIVÉS

281. — Ces colorants contiennent le groupe azoxy :



Elles ne sont pas nombreuses actuellement, mais sont spécialement remarquables par leur résistance à la lumière, sur la soie et sur la laine.

*Curcumine S (L) (Ber) (By)*, nommé aussi jaune soleil.



Cette matière colorante est le sel sodé de l'acide azoxy-stilbène-disulfoné. Pour la *laine* et la *soie*, on l'emploie comme couleur acide, en ajoutant de l'acide acétique. Pour le *coton*, on teint directement en ajoutant simplement 10 0/0 de sel ordinaire. Elle convient pour les tissus soie et coton. Elle donne un jaune orange, résistant bien aux acides, et (pour la soie et la laine) à la lumière, mais ne résistant pas à l'action des alcalis, qui le font virer au rouge. La Curcumine W est le sel ammoniacal correspondant.

*Orangé mikado (L) (Ber) (By)*. — On obtient les diverses marques de ce produit (G, R, 2R, 3R, 4R), en faisant bouillir l'acide p. nitro-toluène-sulfoné avec

un alcali, en présence d'une matière oxydable, telle que la glycérine. On ne connaît pas exactement leur composition.

*Application.* — On teint le coton directement, en ajoutant au bain 3 0/0 de savon et 20 0/0 de sel ordinaire, en bains concentrés.

La soie se teint avec addition d'acide acétique.

Cette couleur ne convient pas à la laine, car elle donne des teintes inégales, mais elle est très utile pour les tissus soie et coton. On teint d'abord le coton en ajoutant du savon et du carbonate de soude à 50° centigrades, puis on acidifie le bain avec de l'acide acétique, et l'on continue la teinture à 80° pour la soie. Elle résiste bien à la lumière sur soie et sur laine, moins sur coton, quoiqu'elle soit plus solide que la plupart des autres jaunes directs.

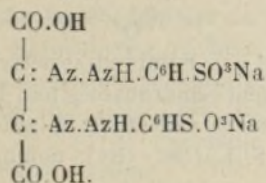
Le jaune mikado est une matière colorante similaire, qu'on emploie de la même façon.

*Brun mikado.* (L) (Ber) (By). — Cette matière a une composition voisine des orangés mikado, étant produite par une réaction analogue. On l'applique de la même façon. On obtient un brun rougeâtre avec 5 0/0 de colorant.

### III. HYDRAZONES

282. — Ces couleurs, peu nombreuses actuellement, sont produites par l'action de la phénylhydrazine sur les di-cétones (acide dioxytartrique).

*Jaune tartrazine.* (B). — (1).



C'est le sel sodé de l'acide disulfo-diphénylizin-dioxytartrique.

Comme couleur acide, elle sert pour la soie et la laine, et donne un jaune brillant, résistant bien à la lumière, mais pas au foulage.

*Jaune nitrazine* (Oe). C'est un dérivé binitré du composé tolylé correspondant. Il possède des propriétés analogues à celles du précédent, et s'emploie de la même manière.

### DÉRIVÉS AZOÏQUES

283. — Ils forment une classe nombreuse de composés, contenant tous un ou plusieurs grou-

1. Cette formule est d'après des recherches récentes, à accepter sous réserve, la tartrazine serait plutôt un degré d'un moyen pyrazolomique.

pes azoïques (— Az: Az —). Quoiqu'ils varient dans leur composition chimique, leurs méthodes générales d'application sur fibre se limitent aux cas des couleurs acides, couleurs basiques, couleurs directes pour coton, couleurs développées sur fibre. Les propriétés des colorants présentent de grandes différences selon leur composition chimique.

#### (A) COULEURS AMIDO-AZOÏQUES.

Les matières colorantes de ce groupe se préparent en diazotant (en traitant avec de l'acide azoteux) divers composés mono-amidés, et en combinant le diazo obtenu avec diverses amines. Les colorants, qui forment les sels de couleurs basiques, et qui ne contiennent pas de groupes sulfo (comme la Chrysoïdine, le brun Bismarck) sont des couleurs basiques; les autres sont des couleurs acides.

On indique plus clairement leur composition chimique en nommant d'abord le composé amidé qui est diazoté, et ensuite l'amine avec laquelle le produit azoïque obtenu est copulé. Cette méthode sera adoptée pour toutes les couleurs azoïques.

*Chrysoïdine* [ $\text{C}^6\text{H}_5\text{—Az=Az—C}^6\text{H}_5(\text{AzH}^2)^2 \cdot \text{HCl}$ ] — Aniline-m-phénylène-diamine.

Cette matière sert pour la teinture du coton, et est employée comme couleur basique. On doit éviter les températures élevées pour ne pas obtenir des nuances ternes. Elle donne un rouge orangé, très sensible à la lumière, et c'est là un caractère commun à toutes les couleurs basiques.

*Brun Bismarck*

m-phénylène-diamine-azo-m-phénylène-diamine

On l'obtient par l'action de l'acide azoteux sur la m-phénylène-diamine, et certains la considèrent comme composé tétrazoïque.

Cette couleur est aussi connue sous les noms suivants: brun phénylène, vésuvine, brun de Manchester, brun pour cuir, canelle, brun d'aniline, etc.

On l'emploie beaucoup pour la teinture du coton et celle du cuir. Elle s'applique alors comme couleur basique. Elle donne un brun-rouge, résistant mal à la lumière.

Le brun Manchester EE (C) est le produit correspondant à la m-toluyène-diamine.

284. — *Jaune solide G* (K).

[ $(\text{SO}^3\text{Na}) \text{C}^6\text{H}_4\text{—Az=Az.C}^6\text{H}_3(\text{AzH}^2) \text{SO}^3\text{Na}$ ].

Cette matière colorante est produite par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le chlorhydrate d'amido-azo-benzène.

On l'appelle aussi jaune acide (Ber), jaune acide

G, jaune solide extra (By), jaune solide (By) (B), jaune nouveau L (K).

On l'applique à la soie et à la laine comme *couleur acide*. Elle donne un jaune brillant, résistant bien à la lumière, mais mal aux acides, qui la colorent en rouge.

*Jaune solide* R (K) aussi appelé jaune solide (B), et jaune solide W (By) est le composé toluénique correspondant.

*Orange de diphenylamine*

Acide p-sulfanilique-azo-diphénylamine.

On l'appelle aussi jaune acide D extra (Ber), Orangé diphényle, Orangé IV (B) (M) Tropéoline OO (C), Orangé M (S. C. I.) Orangé G. S. Jaune nouveau (By) Orangé N (B).

On l'applique à la laine et à la soie comme *couleur acide*, et il donne un jaune-orange assez résistant à la lumière, mais qui ternit après un certain temps. On l'emploie beaucoup pour des teintes composées.

*Orangé de diméthylaniline*

Acide p-sulfanilique-azo-diméthylaniline.

On l'appelle aussi Orangé III (P) Téthylorange Orangé diméthyle, Tropéoline D, Hélianthine (B).

On l'applique à la soie et à la laine comme *couleur acide*, et il donne un orange brillant, assez résistant à la lumière, mais très sensible à l'action des acides. Il faut, dans la teinture, éviter un excès d'acide.

*Curcumine* (Ber), aussi appelée Jaune nouveau (TM), Citronine (P) est produite par l'action de l'acide azotique sur l'orangé de diphenylamine. On l'applique à la laine et à la soie comme *couleur acide*, et elle donne un jaune brillant, solide à la lumière, mais qui devient par la suite plus terne et plus orangé.

L'*Azoflavine* (B) est produite de la même façon que la couleur précédente, mais c'est un produit plus nitré. On l'appelle aussi jaune azoïque acide (Ber), Jaune azoïque (M) Jaune indien (By) (C). On l'applique à la soie et à la laine comme *couleur acide*, elle donne un jaune brillant résistant bien à la lumière, mais qui devient terne et plus orangé.

Le *Jaune brillant* S (B) s'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'orangé de diphenylamine; comme *couleur acide*; il sert en teinture pour la soie et la laine, et donne un jaune brillant, résistant bien à l'action de la lumière.

*Jaune de métanile* (Oe) (B) (Ber)

Acide-m-sulfanilique-azo-diphénylamine.

On l'appelle aussi Orangé MN (S. C. I) Tropéoline G (C). Il sert comme *couleur acide* à la teinture

de la soie et de la laine, et donne un jaune brillant, résistant bien à la lumière, mais devenant plus orangé et plus terne.

Le *Jaune de métanile* S (Oe) est le jaune de métanile sulfoné, ayant des propriétés analogues, mais moins sensible à l'action des acides.

*Jaune solide* N (P)

Acide-p-toluidine-o-sulfoné-azo-diphénylamine.

On l'appelle aussi curcumine.

Il s'applique à la soie et à la laine, comme *couleur acide*, et donne un jaune orangé, solide à la lumière.

*Jaune résistant au savon* (P)

Acide-m-amido-benzoïque-azo-diphénylamine.

On le vend sous forme de pâte brune, peu soluble dans l'eau.

On teint la laine dans un bain bouillant de savon, avec 15 0/0 du colorant, et l'on obtient un jaune assez résistant à la lumière et au savon.

285. — *Substitut d'orseille* V (Ber) (P)

P-nitraniline-azo-acide naphthionique

On l'appelle aussi rouge naphthionique; on le trouve dans le commerce sous forme de pâte. On l'applique à la soie et à la laine comme *couleur acide*, et il remplace l'orseille dans la teinture de la laine. Avec 15 0/0, il donne un rouge bordeaux, quelque peu terne, résistant mal à l'action de la lumière.

*Substitut d'orseille* VN (P) (Ber)

P-nitraniline-azo-acide- $\alpha$ -naphtylamine sulfoné L.

Ses propriétés et son mode d'application sont analogues à ceux de la couleur précédente.

*Substitut d'orseille extra* (C)

P-nitraniline-azo-acide- $\alpha$ -naphtylamine-disulfoné.

On l'appelle aussi Rouge Apollon (G), Substitut d'orseille N (C).

Ses propriétés et son mode d'application sont analogues à ceux du substitut d'orseille V.

(B) COULEURS OXYAZOÏQUES.

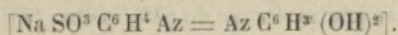
286. — Cette classe de matières colorantes comprend celles qu'on prépare en diazotant divers composés monoamidés, et en combinant le diazo obtenu avec divers phénols, l'un ou l'autre des corps constituants, ou bien les deux, étant sulfonés.

Elles conviennent surtout à la soie et à la laine, et s'appliquent presque toutes comme *couleurs acides*. Leur résistance à l'action de la lumière varie beaucoup, quelques-unes étant très peu solides; mais la plupart peuvent être regardées comme résistant assez bien. Elles résistent généralement mal au

fouillage, c'est-à-dire qu'elles colorent les fibres de laine blanche voisines, sans que pour cela l'intensité de la couleur soit diminuée.

287. — Le premier groupe de cette classe comprend les couleurs produites en diazotant un composé amido-sulfoné, et en combinant le produit avec un phénol. Leur composition sera plus clairement énoncée en indiquant dans chaque cas : d'abord le composé diazoté, puis celui qui se combine avec le composé diazoïque ainsi obtenu. A moins d'indication contraire, chaque couleur doit être considérée pour l'application comme couleur acide.

*Jaune de résorcine* (Ber).



Acide-p-sulfanilique-azo-Résorcine

On le connaît aussi sous le nom de Chrysoïne (B), (M) Tropéoline O (C), Tropéoline R, Jaune T (S.C.I), Jaune d'or (By), Jaune Akmé (L), Chryséoline.

Il donne un jaune orangé, résistant assez bien à la lumière, mais sensible à l'action des alcalis, qui le font virer au rouge.

$\alpha$ . — *Orangé Naphtol*

Acide-p-sulfanilique-azo- $\alpha$ -Naphtol.

On l'appelle aussi Orange Naphtol (Ber), Orange I (M), Orange, N° 1, Tropéoline 000 N° 1.

Il donne un rouge orangé, sensible à la lumière.

$\beta$ . — *Orange Naphtol*

Acide-p-sulfanilique-azo- $\beta$ -Naphtol.

On l'appelle Orangé II (B) (M), Orangé N° 2, Tropéoline 000 N° 2.

Mandarine, Mandarine G extra (Ber), Chrysaureïne, Orangé d'or (By), Orangé extra (c).

Il donne un orangé brillant, assez résistant à la lumière, et résistant bien aux acides et aux alcalis ; on l'emploie beaucoup pour la teinture de la laine.

288. — La *Narcéine* est obtenue par l'action du bisulfite de soude sur l'orangé II.

On l'emploie pour l'impression sur calicot. Elle donne sur laine un orangé plus jaunâtre, moins résistant à la lumière.

*Azarine S* (M)

Dichloro. Amido. Phénol. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

Le composé azoïque produit avec ces substances est combiné avec le bisulfite d'ammonium et est ainsi rendu soluble.

Il est vendu sous forme de pâte jaunâtre, qui s'applique au coton et à la soie sur mordant, comme l'azarine. On mordance le coton avec l'acétate d'alumine, contenant un peu d'hydrate d'étain, et l'on

teint en ajoutant un peu d'huile pour rouge. La fibre couleur teinte est séchée, préparée avec de l'huile vaporisée, lavée et savonnée. Elle donne un rouge bleuâtre brillant, résistant bien au savon, mais très peu à la lumière.

*Azarine R* (M)

Diamido. — Oxy-sulfo. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

Le composé azoïque produit par ces substances est combiné avec le bisulfite d'ammonium.

Les propriétés et le mode d'application de cette matière colorante sont très analogues à ceux de l'Azarine S.

289. — *Orangé métanile I* (Bi)

Acide m-sulfanilique. — Azo. —  $\alpha$ -Naphtol.

*Orangé métanile II* (Bi)

Acide m-sulfanilique. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

Ces deux couleurs sont très analogues aux orangés naphtol  $\alpha$  et  $\beta$ , comme composition chimique et propriétés tinctoriales.

*Orange T* (K)

Acide o-Toluidine. Sulfoné. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

On l'appelle aussi Mandarine G R (Ber), Orange R (S. C. I.) (C), Orange Cramoisine (L). Il donne un orange-rouge brillant, assez résistant à la lumière.

*Brun de Naphtylamine* (B)

Acide naphthionique. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

On l'appelle aussi Brun solide N (B). Il donne un brun-orange assez résistant à la lumière.

*Rouge solide A* (B)

Acide naphthionique. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

On l'appelle aussi rouge solide, Roccelline (D H), Cérasine (D H), Rauracienne, Orcelline n° 4, Rubidine. Il donne un bon rouge, assez résistant à la lumière. A cause de son affinité pour la laine, il est difficile d'obtenir sur cette fibre une teinture régulière. Pour remédier à cet inconvénient, on ajoute au bain 3 grammes d'acétate de soude par litre, on teint pendant 1 ou 2 heures, et on acidifie ensuite graduellement avec l'acide sulfurique, pour développer la couleur.

*Brun solide 3 B* (Ber)

Acide  $\beta$ -naphtylamine sulfoné. Br. — Azo. —  $\alpha$ -Naphtol

Il donne un brun-rouge, assez résistant à la lumière.

*Ecarlate double brillant G* (Ber).

Acide  $\beta$ -naphtylamine sulfoné. Azo. — Br. —  $\beta$ -Naphtol.

On l'appelle aussi rouge-orangé I. Il donne un écarlate jaunâtre, assez résistant à la lumière.

*Ponceau acide (D H)*

Acide  $\beta$ -naphtylamine  $\alpha$  et  $\gamma$ -sulfoné. — Azo. —  $\beta$ -naphtol.

Il donne un écarlate brillant, assez résistant à la lumière.

*Orange R ou 2 R (B) (Bi)*

Acide xylydine sulfoné. — Azo. —  $\beta$ -Naphtol.

Il donne un orange rougeâtre, assez résistant à la lumière.

(À suivre).

J. J. HUMMEL.

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

## Recherches relatives à divers alcools gras

E. von Cochenhausen étudie dans *Dinglers Polytechnisches Journal* les diverses matières de la lanoline, en particulier l'action de l'acide sulfurique concentré sur quelques-uns des alcools qu'on y trouve. Il a recherché spécialement l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool cétylique, l'alcool cérylique et le cholestérol.

Il s'est servi des alcools purs préparés à l'aide d'autres produits, pour avoir des points de comparaison exacts.

Le blanc de baleine lui a donné l'alcool cétylique, son alcool cérylique provenant de la cire de Chine.

En dissolvant les alcools dans l'éther de pétrole et traitant avec 5 fois la quantité d'acide sulfurique concentré, en veillant à une réfrigération convenable, l'auteur a réussi à obtenir les acides sulfoalcooliques de ces divers produits. Il a préparé leurs divers sels sodiques et barytiques.

— Les alcools purs ont été obtenus en traitant les acides sulfoalcooliques à l'acide chlorhydrique dilué, faisant bouillir et recristallisant.

Pour tous les détails voir le mémoire dans *Dinglers Polytechnisches Journal*, p. 283-285.

## Compression de l'aluminium à 650°

Le brevet anglais de Brown de Manchester concerne la fabrication de tubes en aluminium. Le métal fondu (ou son association à d'autres métaux) est abandonné à refroidissement vers 650° dans le bâti d'une presse spéciale et à ce moment-là il est soumis à une pression à l'aide de formes spéciales.

## Bois durci par de l'huile solidifiée

Dans le brevet anglais pris par Allison, du bois

est rendu compact par imprégnation sous pression d'huile de coton solidifiée.

## Pierre artificielle

Voici d'après *Bayerisches Industrie und Gewerbe Blatt* la composition d'une pierre artificielle capable de résister non seulement à l'acide chlorhydrique mais aussi aux alcalis en fusion, ainsi qu'aux sulfures alcalins.

On a employé pour sa fabrication une argile renfermant 72,82 0/0 de silice, 10,48 0/0 d'alumine, 0,31 0/0 de magnésie et 0,63 0/0 de chaux.

142 parties de cette argile donnent avec 100 p. de magnésie un produit dont le point de fusion est celui de l'acier. Avec une proportion de magnésie moindre le produit est un peu moins résistant.

## La teneur du coton en pentosane

Suringar et Bernhard Tollens montrent, dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, que le coton chauffé pendant 8 h. avec de l'acide sulfurique dilué à 4 0/0 produit une certaine quantité de sucre consistant principalement en dextrose. La solution sucrée obtenue n'a donné aucune réaction définie avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique ce qui peut permettre d'admettre que le coton ne renferme pas ou à peine des traces de pentosane.

## Propriété décolorante des hypoiodites alcalins

Dans *Chemical News* Robert Taylor confirme et développe les expériences de Schönbein.

La solution aqueuse d'iode forme, en présence d'un alcali, de l'iodure de potassium et de l'hypoiodite.

Cette solution alcaline d'hypoiodite a jusqu'à un certain point des propriétés analogues à l'hypochlorite, elle décolore l'indigo, etc. L'ébullition la décompose.

## Les dosages de la cellulose

Suringar et Bernhard Tollens avaient publié, il y a quelque temps, dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, une série de recherches au sujet de la cellulose. D'après les auteurs, la meilleure méthode serait celle du chlorate de Schulze, cependant nous pensons que la méthode au chlore de Cross et de Bevan mérite une considération au point de vue de la pratique.

## La résine de gaïac

Herzig et Schiff montrent dans les *Berichte der*

*deutschen chemischen Gesellschaft* que la résine de gaïac renferme 2 groupes méthoxylés et un d'acétate.

#### La transformation des hypochlorites en chlorates

Iyotibhushan Bhaduri étudie dans la *Zeitschrift für anorganische Chemie* les conditions de formation des hypochlorites et de transformation en chlorates. Il fait ressortir que les solutions d'hypochlorite de soude très fortement alcalines se conservent assez bien dans l'obscurité jusqu'à 25-28.

La transformation en chlorate est assez rapide à partir d'une teneur en hypochlorite dépassant 10 0/0.

#### Constitution de la spartéine

Félix B. Ahrens cherche à montrer, dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, comme quoi l'atome d'oxygène de l'oxyspartéine se trouve probablement en un groupement aldéhydique.

Il donne de nombreux détails au sujet de l'action de l'eau oxygénée sur l'oxyspartéine.

#### La combustion dans les moteurs à gaz

Fritz Haber et A. Weber examinent, dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, la nature et la variation des gaz de deux types de moteurs à gaz. — Ils constatent que, dans le travail sous pleine pression, les gaz qui se dégagent ne sont pas combustibles, mais qu'à pression réduite ils le sont et consistent alors principalement en oxyde de carbone.

#### Recherche du cuivre dans les substances végétales

*Journal of chemical society* résume d'après *Pharmaceutical Journal Transactions* une méthode de recherche du cuivre dans les substances végétales, méthode due à Benjamin Paul et à Alfred Cownley.

Environ 100 gr. de substance sont calcinés dans un vase en platine. Les cendres sont épuisées à l'acide chlorhydrique concentré, la liqueur filtrée et les eaux de lavage sont recueillies dans une capsule en porcelaine. Le résidu insoluble est traité par quelques gouttes d'acide azotique concentré, séché et calciné. Le produit de la calcination est digéré avec de l'acide chlorhydrique concentré et la liqueur obtenue est ajoutée aux liqueurs

antérieures réunies dans la capsule en porcelaine. Le tout est concentré à 30 ccm. environ et placé dans un vase en platine taré où le cuivre est précipité à l'aide de zinc pur.

#### Les extraits de viande

C. von Voit cherche à prouver dans *Münchener Medizinische Wochenschrift*, que la valeur d'un extrait de viande quelconque est nulle au point de vue alimentaire, même s'il renferme une matière albuminoïde quelconque ajoutée après coup.

Par contre, de par les sels qu'ils contiennent, ces extraits de viande sont des stimulants et peuvent présenter un avantage si on ne les considère que comme condiments, aidant à faire passer de aliments plus substantiels.

#### Au sujet de l'huile de lin

Voici la méthode de Morpurgo pour distinguer l'huile de lin bouillie de celle qui ne l'a pas été, méthode que nous trouvons dans *Chemiker-Zeitung*.

L'huile est saponifiée, le savon formé est dissous à l'eau et la solution est traitée au chlorure de sodium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de séparation de savon.

S'il y a un trouble prononcé après acidulation à l'acide acétique de la liqueur filtrée on peut en conclure à la présence d'huile de lin ayant été bouillie.

D'autre part on sait que la présence de plomb, de zinc ou de manganèse démontre également une huile ayant été chauffée. Toutefois l'absence de l'un de ces métaux ne prouve pas toujours que l'on a affaire à de l'huile brute.

#### Perfectionnements dans la préparation du chlore.

M. Lunge and E. Marmier, publient dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie*, les résultats de leurs recherches concernant la préparation du chlore d'après le procédé de Mond. Ainsi qu'on sait on fait passer un mélange de gaz acide chlorhydrique et d'air sur la pierre ponce imprégnée de chlorure de nickel à une température d'environ 650°C

Les auteurs ont trouvé que la température la plus favorable est comprise entre 450 et 500°, ceci pour l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'oxyde de nickel, et entre 600 et 650° pour la formation de chlore par le passage de l'air. Il importe au point de vue du rendement, de porter rapidement

la température à 600-650°, sitôt l'absorption de l'acide chlorhydrique effectuée.

#### La question de la coloration de la margarine.

Dans le *Chemiker-Zeitung*, Partheil propose de colorer la margarine avec le diméthylamidobenzène, dans la proportion de 1 gr. pour 100 kgr. Cette coloration est *latente*, et ne se développe qu'au contact d'un acide minéral. La substance est dissoute dans un peu d'huile pour l'incorporation à la margarine ; la coloration que l'on obtient par l'action d'un acide minéral est rose. On sait que Soxhlet avait proposé l'emploi de la phénolphthaléine.

Le diméthylamidobenzène est inoffensif et présente sur la phénolphthaléine l'avantage d'être à peu près insoluble dans l'eau, soit alcaline, soit acide, ce qui fait qu'il est assez difficile de l'enlever par lavages.

#### L'iode dans la malachite.

Autenrieth, constate dans la *Zeitschrift für physikalische Chemie*, que diverses roches contiennent une proportion appréciable d'iode. Il en a trouvé dans une malachite 0,04 — 0,08 0/0. Il est possible que certaines roches marines en renferment plus qu'on ne le suppose.

#### Modification dans un procédé de blanchiment.

Le brevet anglais 22823 concerne le traitement du coton et des autres fibres végétales à un mélange de chaux et de soude, les substances se trouvant à l'état de fine division dans l'eau. Ensuite le blanchiment ordinaire s'effectue fort aisément au chlore, bien plus aisément que sans cette préparation préliminaire qui est en somme un blanchiment partiel.

#### Gisement de zircone en Tasmanie.

Un gisement tout particulier commence à être exploité en Tasmanie. Il s'agit d'une roche renfermant 64 à 66 0/0 de zircone, le reste étant en grande partie de la silice. On en propose l'emploi pour la fabrication de manchons incandescents.

#### La photographie devenue une institution d'État en Russie.

D'après *The Photographic News*, en Russie, pays cher à l'alliance franco-russe, tous les services de frontières sont munis d'appareils photogra-

phiques pour s'assurer des physionomies à l'arrivée de chaque train venant d'Allemagne et d'Autriche. Il paraît que chaque étranger peut être certain d'y être photographié à diverses reprises, ceci sans qu'il sans doute parfois. Certes, c'est un débouché pour la photographie, mais ce n'est pas précisément en cela que consiste le progrès.

#### Protection des constructions en fer.

Pour préserver le fer de la rouille, Deninger de Dresde, propose de le traiter par une solution de ferro-cyanure de potassium venant former une couche insoluble et imperméable à l'eau. Il paraît que les essais ont été couronnés de succès.

La solution de ferro-cyanure est mélangée à un vernis à base d'huile de lin avec un peu de térébenthine ou de benzène de manière à former une émulsion aisée à appliquer. Il n'y a d'autre préparation préliminaire que d'enlever la rouille par un grattage.

#### Les gisements d'or de la Colombie anglaise.

Tous les journaux anglais, qu'ils soient techniques, politiques ou même littéraires, s'étendent sur la question de la découverte de nouveaux gisements importants d'or dans la Colombie anglaise.

Les gens pratiques cherchent à montrer que pour l'instant ce sont surtout les Américains qui en profitent et, que si l'on n'y prend garde, que ce seront les Américains seuls qui en profiteront.

*Industries and Iron*, constate que de toutes les industries, c'est l'industrie minière qui est la plus prospère. Les constructeurs de machines pour mines sont assurés de travail pour bien longtemps. Les découvertes de l'or en Australie et en Afrique du Sud y ont contribué pour beaucoup. Mais pour la Colombie anglaise, *Industries and Iron*, craint avec raison que les Américains n'accaparent toutes les exploitations.

*English Mechanic and World of Science*, parle des grandes difficultés qui vont se rattacher à l'exploitation de l'or dans la Colombie anglaise. Les gisements d'or y sont connus depuis une trentaine d'années, mais ce n'est que récemment que l'on en a découvert de réellement importants. Les nouveaux champs d'or sont accessibles par deux routes.

L'une part de la côte de Vancouver et d'Alaska, principalement de l'embouchure du Yukon, à 62° de latitude, ce qui correspond à peu près à la latitude de la partie méridionale du Groenland. Comme le

climat y est pour ainsi dire arctique, on ne peut guère y aller que de juillet à septembre, le Yukon étant gelé le reste du temps. L'autre route, le long de la côte du Pacifique, est un peu plus accessible et est en outre un peu plus au sud. En dehors de l'or, la contrée ne possède aucune ressource, aussi faut-il y charrier absolument tout. Les difficultés rencontrées dans quelques districts d'Australie, ne sont rien en comparaison ; les champs d'or sont à 500 milles d'un port d'importance quelconque et à 1.200 milles du chemin de fer le plus rapproché. Aussi, ce ne sont guère que les entreprises commanditées par de puissants capitalistes qui pourront réussir. A part cela, il y a de fortes chances d'y trouver beaucoup d'or et même pour les employés, ingénieurs ou ouvriers, il y a de magnifiques salaires. Quoique les gisements soient situés sur territoire anglais, ce sont les Américains qui y trouvent l'or, attendu qu'ils ont des facilités relatives pour y amener le nécessaire. Avec habileté, les Anglais arriveront peut-être à disputer ou à partager ces richesses aux et avec les Américains, mais d'ici bien longtemps, aucune autre nation ne sera capable d'y réussir. Le lieutenant-gouverneur des provinces du Nord-Est estime que, pour 1897, la production sera de 40.000.000 de dollars, celle de l'année passée ayant été de 3.000.000. *Work*, insiste également sur les difficultés ; la température d'hiver descendant à 50°, la terre devient si dure que, pour pouvoir la remuer et la piocher, il faut au préalable allumer des feux immenses.

En somme, nous croyons à l'avenir de ces champs d'or, mais les exploitations ne pourront fonctionner que pendant 2 ou 3 mois de l'année et exigeront des hommes de grande énergie.

EUG. ACKERMANN.

## BIBLIOGRAPHIE

**L'Hygiène Moderne** (mensuel). 7, r. Corneille, Paris. *Juillet*. — L'écémage du lait, rapport de l'enquête de la Société française d'Hygiène, présenté par M. J. Bruhat, à la séance de la Société du 11 juin 1897. — Congélation partielle du lait comme moyen de conservation. — Nouvelle adultération du lait et moyen rapide pour la reconnaître. — Produits actuellement sous contrôle.

**Revue scientifique**, n° 4 (2° semestre). — Les venins et les animaux venimeux, par M. Phisalix. — Sur la relativité des connaissances humaines par M. Gaston Moch. — La pisciculture marine de Flødevig en Norvège, par Marcel Baudoin. — Informations. — Correspondance. — Chronique, etc.

N° 3. — Glucogenèse et thermogenèse dans l'économie, par Berthelot. — De la puériculture, par M. Adolphe Pinard. — Les variations des glaciers artiques, par M. Ch. Rabot. — La paléographie mégalitique de certaines lettres latines, par M. Ch. Letourneau. — Chronique, etc.

**Revue Générale des Sciences pures et appliquées**, n° 14. — Le voyage d'études de la revue aux pays des croisés (Syrie Palestine). — La transmission des signaux à travers l'espace au moyen de radiations électriques ; le minimum perceptible de l'audition, par M. Ch.-Ed. Guillaume. — L'état actuel de la parfumerie en France : 1<sup>re</sup> partie. Matières premières et procédés d'extraction, par M. Jacques Rouché. — L'hétéromorphose en zoologie, par M. A. Labbé. — Revue annuelle de chimie pure, par Etard, etc.

## OFFRES ET DEMANDES D'EMPLOIS

**CHIMISTE** connaissant l'espagnol et l'anglais très au courant de la fabrication des acides, phosphates, distillation du bois, extraits divers et procédés électrolytiques, désire une situation en France ou à l'étranger. J. Noyers, 152, Cours Berriat, à Grenoble (Isère).

## BREVETS D'INVENTION

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

265 092. — 20 mars 1897. — **Emile Peyrusson**. — Préparation des couleurs vitrifiables sans plomb et à base de fondants au bismuth.

Il est possible de préparer des couleurs vitrifiables, dont les fondants, au lieu d'être à base de sels de plomb, sont à base de sels de bismuth ; par conséquent, elles n'offrent aucun danger d'intoxication saturnine.

Ces fondants peuvent avoir des compositions très variables suivant le degré de feu auquel ils doivent cuire, suivant la matière colorante à laquelle ils doivent être mélangés, suivant la tonalité de la couleur que l'on désire obtenir. Ils peuvent être formés de silicates ou de borates de bismuth, seuls ou mélangés entre eux, ou avec d'autres sels vitrifiables : phosphates, tungstates, etc...

A titre de spécimen seulement, on peut indiquer les compositions suivantes :

Silice,	de 10 à 30 pour cent.
Acide borique ou borax,	— 10 à 60 —
Oxyde de bismuth,	— 20 à 80 —

Il est évident que l'oxyde de bismuth peut être introduit dans les compositions sous une forme quelconque, susceptible de produire finalement du silicate, borate ou autre sel de bismuth vitrifiable.

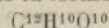
Les matières colorantes, qui peuvent être fondues ou mélangées avec ces fondants, sont :

L'oxyde et les sels de cobalt pour les bleus ;

L'oxyde et les sels d'urane pour les jaunes ;  
 Les composés de cuivre et de chrome pour les verts ;  
 Le pourpre de Cassius pour les roses et les pourpres ;  
 Les oxydes de fer pour les rouges ; et, en somme, la  
 généralité des matières colorantes employées, sauf  
 celles qui contiennent du plomb.

265 122. — 18 mars 1897. — **Laurent Couher.** — **Procédé d'emmagasiner, sous l'état solide, de l'acide sulfurique dans une matière inerte.**

Pour réaliser ce procédé, on fait agir l'acide sulfurique (à 53, 60 ou 66 degrés B°) sur une ou plusieurs des substances comprises dans la formule :



notamment, et de préférence, sur la cellulose et la fibrose.

A froid, la substance à traiter, supposée contenir au moins 20 0/0 de son poids en eau, est introduite dans une cuve, garnie de plomb, où a été versé un poids d'acide sulfurique égal à 4 ou 5 fois le poids de ladite substance à traiter. En remuant légèrement le mélange, la température s'élève progressivement, grâce à la mise en contact de l'eau et de l'acide sulfurique ; la chaleur, ainsi dégagée, est suffisante pour mener à bien l'opération.

A chaud, la substance à traiter, supposée contenir moins de 20 0/0 de son poids en eau, est introduite dans une cuve, garnie de plomb et munie d'un serpent in également en plomb, où a été versé un poids d'acide sulfurique égal à 4 ou 5 fois le poids de la cellulose. Par agitation du mélange, la température s'élève, toujours grâce au contact intime de l'eau et de l'acide ; mais, la chaleur ainsi dégagée, n'étant pas suffisante, on fait passer une certaine quantité de vapeur dans le serpent in pour mener à bien l'opération.

Dans les deux cas, il y a toujours dégagement d'anhydride sulfureux et le résultat de l'opération consiste toujours en une masse carbonisée, de couleur noire, contenant environ 80 0/0 de son poids en acide sulfurique, et qu'il suffit de malaxer pour la réduire à l'état pulvérulent sous lequel elle peut, d'ores et déjà, être placée dans des emballages appropriés.

Quand il est besoin de récupérer par l'eau l'acide sulfurique emmagasiné comme il vient d'être dit, il suffit, pour obtenir à très peu de chose près son degré premier, d'employer une quelconque des méthodes de diffusion bien connues, avec ou sans pression.

Le résidu de la récupération consiste en une matière, également de couleur noire, douée d'un très grand pouvoir décolorant.

265 186. — 19 mars 1897. — **Adolf Schmidt.** — **Procédé de fabrication d'acétate de plomb, de cuivre et d'autres métaux et appareils s'y rapportant.**

On peut opérer l'oxydation des métaux au moyen de l'oxygène du commerce.

La durée du procédé en est sensiblement abrégée et il n'y a plus de pertes d'acide acétique.

Pour la fabrication de saccharate de plomb ou acétate neutre de cuivre, on soumet le métal à traiter dans des appareils appropriés à l'action alternative de l'oxygène et de l'acide acétique. Celui-ci s'empare de l'oxyde jusqu'à saturation complète. S'il s'agit de la fabrication d'acétate cuivrique bibasique, on traite les plaques de cuivre dans des récipients hermétiquement clos avec du gaz oxygène et des vapeurs d'acide acétique dilué, simultanément, jusqu'à obtention du degré de saturation voulu.

Il est avantageux d'employer deux récipients distincts, contenant le métal, dans lesquels l'oxydation et la dissolution de l'oxyde est effectuée, d'une façon alternative, en chassant la solution d'acide acétique de l'un des récipients dans l'autre, au moyen d'une pompe, tandis que l'oxygène entre par un tuyau spécial dans le récipient débarrassé d'acide acétique.

S'il s'agit de la fabrication de l'acétate d'oxyde de cuivre basique, il est préférable d'employer un appareil divisé par un tamis en deux chambres distinctes, dont l'inférieure sert à évaporer l'acide acétique, tandis que, dans la chambre supérieure, le cuivre est exposé à l'action simultanée de l'oxygène et des vapeurs ascendantes de l'acide acétique.

265 113. — 17 mars 1897. — **Müller, Oberländer, Fuchs et Gomperz.** — **Nouveau genre d'explosif et son procédé de fabrication.**

Voici comment l'on fabrique ce nouvel explosif :

Dans 10 parties en poids de soufre pulvérisé le plus finement possible, on ajoute et mélange 12 parties en poids d'acide carbolique noir, brut (à 95 pour cent), de façon à produire une masse semi-pâteuse ; en dehors de ce mélange, on en forme un second en versant, dans 40 parties en poids de nitrate de potasse pulvérisé le plus finement possible, 18 parties en poids d'acide nitrique concentré, à 40° B.

On introduit graduellement le premier mélange dans le second (de préférence dans un récipient à refroidir) et on mélange intimement ; lorsque la réaction de l'acide nitrique sur l'acide carbolique cesse, on neutralise le mélange, ainsi obtenu, avec 3 parties en poids de soude calcinée, et l'on ajoute régulièrement 7 parties en poids de farine de bois débarrassée de résine et désoxygénée. On peut alors tasser la masse, encore à l'état humide, dans des cartouches en papier étanche à l'eau, en exerçant une pression uniforme : enfin, on la sèche à l'air, à une température d'environ 35°C.

On peut faire varier le dosage dans les limites de 2,5 0/0 au-dessus et au-dessous pour les substances solides du mélange. L'ignition s'effectuera de préférence à l'aide d'une mèche.

Cet explosif est sans danger lorsqu'on le prépare ; il est insensible aux coups, aux secousses ou à l'échauffe-

ment et, lors de l'inflammation, il se consume sans danger d'explosion lorsqu'il repose librement, car son action explosive n'a lieu que lorsque les gaz se réunissent par la pression dans un trou de mine fermé.

Lors de l'explosion, la roche ne se brise pas par éclats ; elle est divisée uniformément.

263 193. — 20 mars 1897. — Robert Deissler. —

**Procédé de préparation de matières explosives.**

Ces matières explosives se composent d'un métal facilement oxydable, à l'état de fine division et, d'autre part, d'un oxyde, d'un sulfure, d'un sel halogène ou d'un sel oxygéné susceptible d'abandonner facilement son oxygène, par exemple, à ce métal.

La violence de la réaction peut être réglée à volonté suivant le choix des deux éléments constitutifs du mélange. On peut également, à l'aide de ces mélanges, préparer à volonté des matières explosives très brisantes, telles que celles dont on se sert pour faire sauter les obstacles, ou bien des matières explosives moins brisantes, telles que celles qu'on emploie pour l'extraction de matériaux dont la valeur dépend de la dimension des blocs intacts.

L'inflammation du mélange peut s'effectuer de diverses manières, soit directement par suite de son contact avec une flamme, soit par le chauffage électrique d'un fil métallique noyé dans la cartouche explosive, soit encore en garnissant la cartouche proprement dite d'un mélange d'allumage composé de corps réagissant à une température très élevée, ce mélange étant fait d'après le même principe que la matière explosive.

Parmi les métaux qui peuvent convenir pour cet usage, il faut spécialement noter ceux des terres alcalines et, comme particulièrement avantageux, l'aluminium, le magnésium, le zinc, le fer, séparément ou mélangés entre eux.

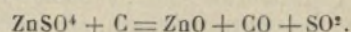
Le même procédé peut s'appliquer, d'une autre manière, par exemple, en fabriquant des cartouches dans lesquelles un remplissage intérieur de dynamite, ou autre matière explosive analogue, seule ou mélangée à un des mélanges d'allumage ci-dessus spécifiés, est logé dans une enveloppe constituée par un mélange, susceptible de réagir à une haute température, d'oxyde et de métal, par exemple, d'oxyde de fer et d'aluminium, ou de gypse et de magnésium. A l'inflammation, cette enveloppe entre d'abord en réaction et atteint une très haute température de sorte que, quand l'explosion de la dynamite se produit, celle-ci est déjà entourée d'une zone fortement chauffée.

Dans certains cas, on peut aussi employer ce mélange d'oxyde et de métal finement divisé comme matière absorbante pour les solutions ou huiles explosives, telles que la nitroglycérine ; la puissance est alors analogue à celle de la combinaison ci-dessus caractérisée des mélanges d'allumage avec la dynamite.

263 401 — 26 mars 1897. — Wilhelm Hampe. — **Perfectionnements dans la fabrication des couleurs composées de blanc de zinc et d'oxydes d'autres métaux.**

On obtient un mélange complètement intime de sulfate de zinc et de sulfate d'un métal dont l'oxyde doit être la source de la couleur, en les mélangeant avec du charbon réduit en poudre fine (de préférence du charbon de bois). Le mélange ainsi obtenu se chauffe à une température soigneusement maintenue à 630°C.

On a antérieurement découvert que, lorsqu'un mélange intime de sulfate de zinc déshydraté et de charbon finement pulvérisé est chauffé à cette température, maintenue avec soin, un changement chimique, duquel résulte la formation d'oxyde de zinc, s'effectue suivant l'équation suivante :



Lorsque, en addition à du sulfate de zinc, il se présente les sulfures de certains métaux dont les oxydes colorent l'oxyde de zinc, le sulfate de ce métal se transforme aussi en oxyde et il en résulte une couleur à base métallique.

Dans la pratique, on fait dissoudre la quantité du sulfate du métal colorant nécessaire pour une charge donnée dans un volume d'eau qui en égale environ 4 fois le poids et on ajoute cette solution à du sulfate de zinc cristallisé. La dissolution des sulfates une fois obtenue (par chauffage, s'il est nécessaire) est évaporée et le mélange des sulfates est déshydraté. Ce mélange déshydraté se mêle ensuite avec du charbon finement pulvérisé, puis l'on chauffe. On a reconnu qu'il est avantageux de maintenir les oxydes à une chaleur rouge dans un courant d'air, pendant un certain temps, dès que le dégagement de l'acide sulfureux a cessé.

On a obtenu jusqu'ici les meilleurs résultats en employant, comme sulfate du métal colorant, les sulfates de nickel, cobalt, manganèse et fer. On a employé, dans certains cas, des mélanges de deux de ces sulfates avec du sulfate de zinc ; dans d'autres cas, on ne s'est servi que d'un seul desdits sulfates avec le sulfate de zinc. En variant les proportions du sulfate du métal ou des métaux colorants par rapport au sulfate de zinc, on a produit des couleurs de nuances diverses et, suivant l'emploi de l'un ou l'autre des sulfates, ou d'un mélange de deux d'entre eux, des couleurs de tons différents ont été obtenues.

265 298 — 2 mars 1897. — Street. — **Nouvel explosif.**

Les dérivés nitrés des corps organiques (mononitrés, dinitrés, trinitrés, etc...), sont solubles dans les huiles et les graisses végétales et animales, tandis qu'ils sont peu ou point solubles dans les huiles et graisses minérales telles que la vaseline et la paraffine.

Ces solutions huileuses des corps nitrés cristallisent lorsqu'on les laisse refroidir lentement.

Par refroidissement rapide et en agitant, on obtient, au contraire, un corps pâteux dont la consistance varie avec la proportion d'huile et de dérivé nitré et qui convient parfaitement pour être mélangé au chlorate de potasse, seul ou additionné de corps hydrocarbonés ou carbonés, tels que l'amidon, la fécule, etc.

Le mélange de ces différents corps, dans les conditions indiquées, donne un explosif plastique, se mouvant facilement, peu sensible au choc, à l'humidité et à la chaleur, et possédant une puissance explosive qui peut être de 6 à 10 fois plus grande que celle de la poudre noire de mine.

Les dérivés nitrés sont de deux genres :

1° Liquides comme la nitrobenzine ;

2° Solides comme les nitronaphtalines, la dinitrobenzine, l'acide picrique, etc.

Les proportions des différents corps peuvent évidemment varier suivant la force, la résistance au choc, etc., de l'explosif que l'on veut obtenir. A titre d'exemples, nous indiquerons les formules suivantes :

Chlorate de potasse.	300 grammes.
Nitronaphtaline.....	22 —
Amidon.....	60 —
Huile de ricin.....	20 —
Chlorate de potasse.	300 —
Dinitrobenzine.....	50 —
Huile de ricin.....	40 —
Amidon.....	40 —
Chlorate de potasse.	300 —
Acide picrique.....	60 —
Huile de ricin.....	40 —
Amidon.....	40 —

Pour effectuer le mélange, on commence d'abord par dissoudre le dérivé nitré dans l'huile, à une température d'environ 40 à 60°, puis on incorpore peu à peu l'amidon ou le charbon et, finalement, le chlorate de potasse. Dans ces conditions, le malaxage peut se faire facilement et ne présente aucun danger.

265 332 — 24 mars 1897. — **Carl Graeger.** — **Procédé pour la conservation du moût.**

Ce procédé permet de conserver au moût, pour un temps illimité, son goût et son arôme primitifs.

Les raisins vendangés sont aussitôt écrasés par un moulin foueur, puis mis au pressoir, et le jus de raisin est clarifié par le filtrage. Ce jus clarifié est porté immédiatement dans un récipient où on le soumet, pendant environ une demi-heure, et en l'agitant fortement, à l'action d'acide carbonique ayant une pression d'au moins 5 atmosphères. A cette pression, l'acide carbonique jouit de la propriété de détruire complètement les particules de ferment. De ce récipient, le moût ainsi préparé est directement tiré en bouteilles sous la pression existante, et ces bouteilles sont fermées à la façon des vins mousseux. Pour la consommation, l'acide carbonique peut être éliminé complètement ou partiellement, au gré du consommateur.

265 536 — 30 mars 1897. — **Société Kestner et Cie.** —

**Procédé d'extraction de cétones cycliques des huiles provenant de la distillation du bois.**

Les huiles de bois et, en particulier, les huiles lourdes, privées préalablement de phénols, traitées par une solution concentrée d'acide chlorhydrique, lui abandonnent un mélange de cétones cycliques.

La solution chlorhydrique, distillée avec la vapeur d'eau, laisse passer à la distillation ces cétones qu'on sépare du liquide distillé par décantation. La partie de ces cétones, soluble dans l'eau, est séparée par une nouvelle distillation ou par addition d'un sel neutre à la solution aqueuse, par exemple, de carbonate de potassium.

Le produit, ainsi obtenu, est un mélange qui renferme diverses cétones non saturées, parmi lesquelles on a reconnu une cétone non saturée, répondant à la formule  $C^8H^{12}O$ , bouillant à 191° et donnant une oxime fusible à 102°,5 et une autre de la même série répondant à la formule  $C^7H^{10}O$ , bouillant à 192°, fondant à + 10° et donnant une oxime fusible à 121°,5 C. Ces cétones, dont l'odeur rappelle la menthe, se combinent à froid au brome en présence du sulfure de carbone et donnent des produits d'addition cristallisés.

La solution concentrée d'acide chlorhydrique peut être remplacée, mais sans avantage, par l'acide sulfurique.

265 615 — 2 avril 1897. — **Bunau.** — **Procédé nouveau pour la fabrication rapide, sans danger et économique, de la céruse.**

1<sup>re</sup> Opération. — Dans une cuve inattaquable aux acides, on mélange 75 parties d'acide azotique fumant du commerce et 25 parties d'eau. Dans la liqueur ainsi obtenue, on verse du minium de plomb jusqu'à saturation de la liqueur, c'est-à-dire jusqu'à ce que le minium ne s'attaque plus. On reconnaît que la liqueur est saturée lorsque le minium, qu'on y verse, conserve sa couleur rouge. — On laisse reposer, puis on décante.

Il reste alors dans la cuve du bioxyde de plomb, ou oxyde puce, et l'acide, étendu d'eau, est devenu de l'azotate de plomb.

2<sup>e</sup> Opération. — On filtre l'azotate de plomb pour le débarrasser des parcelles de bioxyde de plomb qui pourraient s'y trouver en suspension. On verse ensuite, dans la liqueur, du carbonate de soude pulvérisé. Au bout de 10 à 12 minutes, il se forme un précipité blanc qui est du carbonate de plomb pur, ou blanc de céruse.

On verse du carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur, à son contact, ne se trouble plus et ne produise plus d'effervescence ; elle est alors saturée. On laisse reposer, on décante, puis on lave la céruse à l'eau filtrée, jusqu'à ce que cette eau ne se teinte plus en jaune.

On fait sécher la céruse à l'étuve : elle est alors prête à broyer avec de l'huile de lin pour être livrée au commerce.

En se combinant avec l'azotate de plomb, le carbo-

nate de soude a formé du carbonate de plomb et a laissé un liquide jaune, qui est de l'azotate de soude. En distillant cet azotate de soude, on retrouve 75 0/0 de l'acide azotique, employé dans la première opération, et de la soude pure, en proportion variable, suivant la qualité du carbonate de soude employé.

263 664 — 5 avril 1897. — **Savage.** — **Procédé perfectionné pour la production du sulfate de cuivre.**

Ce procédé consiste à traiter le cuivre avec une solution d'acide sulfurique et de nitrate de sodium, ce dernier produit étant employé dans sa forme minérale.

On se sert de l'appareil ordinaire consistant en un récipient, ou bain, muni de tuyaux à vapeur circulatoires, et l'on place le cuivre dans ce récipient, ou bain, avec l'acide sulfurique et le nitrate de sodium, ces deux derniers corps pouvant être, soit mélangés ensemble, avant d'être mis dans le récipient, soit placés séparément.

La quantité de nitrate de sodium à mettre dans la solution dépend de la quantité de cuivre à produire et du degré de concentration de l'acide sulfurique.

A titre d'exemple, on peut indiquer les proportions suivantes :

Cuivre .....	56 kilogrammes.
Acide sulfurique..	168 —
Nitrate de sodium.	84 —

Cette solution est chauffée par des tuyaux à vapeur et, lorsqu'elle est saturée de cuivre, est envoyée par un siphon dans un réservoir collecteur, ou cuve, ayant son intérieur garni de plomb et muni de plongeurs du même métal tenus en suspension, sur lesquels le sulfate de cuivre se cristallise, lorsque la solution se refroidit.

S'il était nécessaire, on pourrait employer un agitateur mécanique quelconque dans la solution et le nitrate de sodium pourrait être ajouté à l'acide sulfurique à une période quelconque de la production et en quantités désirées.

263 579 — 1<sup>er</sup> avril 1897. — **Fiès.** — **Produit comestible et procédé de fabrication.**

Dans une marmite en tôle émaillée, à fond plat, on met parties égales :

Amandes de coco rapées ;

Sucre de canne cristallisé.

On mélange intimement à froid ces deux substances qu'on place ensuite sur le feu. La matière se boursouflant, il faut avoir bien soin, pour éviter la caramélisation, d'agiter avec une spatule en bois. Peu à peu, la masse, de fluide qu'elle était, devient plus épaisse et ne tarde pas à prendre une consistance de pâte demi-solide.

A ce moment, il faut ajouter 1 0/0 de vanillon, qui ne doit pas être coupé ; il suffit de fendre les gousses longitudinalement. C'est le moment critique de l'opération : la chaleur doit être généralement diminuée et la masse agitée très vivement pour que, en séchant, on obtienne

une parfaite division et une cuisson homogène des parties.

Quand la couleur macaron est obtenue, on retire la marmite du feu et on continue, pendant quelques minutes, à agiter le mélange, en ayant soin d'enlever les gousses épuisées du vanillon et les parties caramélisées ou agglomérées qu'on pourrait trouver.

Aussitôt que le produit est arrivé à la température ambiante, on le place, en ayant soin de le tasser, dans un flacon, bien bouché et recouvert d'une capsule métallique.

Ce produit, très nourrissant, peut se manger seul ou mélangé aux pâtisseries de tout genre.

263 717 — 26 mars 1897. — **Moulis et Sar.** — **Moyens pour produire des quantités considérables d'azote et d'hydrogène et pour combiner ces deux gaz afin d'obtenir de l'ammoniaque, pour le rendre pur ou sous forme de sels, ou pour produire le cyanure d'ammonium en le faisant réagir sur du charbon pur ou sur des hydrocarbures tels que le goudron porté à la température du rouge.**

On sait que 4 parties d'ammoniaque et 4 parties de carbone forment 2 parties de cyanure d'ammonium et 4 parties d'hydrogène.

Comme le cyanure d'ammonium peut être facilement converti en cyanures d'une grande valeur commerciale, il faut nécessairement arriver à produire de l'ammoniaque à bas prix.

L'air contient 77 0/0 en poids d'azote ; mais il faut d'abord l'isoler et le purifier en enlevant tout l'oxygène.

On prend un fourneau à cuve contenant une certaine quantité de menu charbon de bois ou des escarbilles de coke, le tout mêlé avec une certaine dose de fondant pour que les cendres puissent couler à l'état de laitier sans obstruer la grille. En insufflant de l'air sous pression, il se formera d'abord de l'acide carbonique, qui se transformera en oxyde de carbone, en traversant le charbon rouge de la zone supérieure. Cet oxyde de carbone, avec une petite quantité d'acide carbonique et d'air non décomposé, passera devant un réservoir d'air, disposé pour que cet air se mélange bien avec l'oxyde de carbone pour en opérer la combustion complète, ce que l'on reconnaîtra à la couleur bleue de la flamme ; si la flamme est courte et jaunâtre, c'est qu'il y a excès d'air. On obtient ainsi de l'azote et de l'acide carbonique, avec une quantité considérable de calories que l'on peut utiliser pour le chauffage des appareils.

On fait passer ces deux gaz dans un laveur et on enlève l'acide carbonique par la potasse ou la soude à l'état caustique, et l'azote est emmagasiné dans un gazomètre.

Pour produire l'hydrogène, on emploie un appareil qui donne cet hydrogène par la réaction d'un acide affaibli jusqu'à 20° Baumé environ, lequel, arrivant sur le zinc ou le fer, opère une oxydation du métal par la décomposition de l'eau dont l'hydrogène se dégage. Cet

hydrogène, à l'état naissant, trouvant une atmosphère d'azote, dont la quantité est dosée par un compteur, forme de l'ammoniaque ; en outre, si l'on a employé de l'acide sulfurique, on obtient un sulfate du métal mis dans l'appareil.

Si l'on fait barboter ce gaz dans l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, on obtient du sulfate ou du chlorhydrate d'ammoniaque. Mais, si on l'introduit dans un tube réfractaire chauffé par la combustion de l'oxyde de carbone ; si on fait descendre en même temps, dans ce tube, du goudron déshydraté en le liquéfiant au préalable par la chaleur, afin que l'eau ammoniacale monte à la surface pour en être enlevée, ce goudron déshydraté se vaporisera et ces vapeurs, avec celles de l'ammoniaque, formeront du cyanure d'ammonium que l'on recueillera dans l'eau du barillet.

Si on met en dissolution, dans l'eau du barillet, du sulfate de fer, on obtiendra du ferrocyanure et du sulfate d'ammoniaque ; avec du chlorure de potassium, on obtiendrait du cyanure de potassium et du chlorhydrate d'ammoniaque et ainsi de suite.

265 699. — 6 avril 1897. — **Baermann.** — **Procédé de précipitation du sucre de solutions saccharines aqueuses impures.**

Ce procédé, pour précipiter le sucre des solutions saccharines aqueuses impures par des températures élevées, moyennes, ordinaires et basses, sous forme de sucrate de chaux insoluble, facile à laver, avec une consommation de chaux réduite au minimum, consiste à amener, d'une façon constante, des parties de poudre d'oxyde de calcium prises sur la quantité totale nécessaire pour la précipitation et calculées pour la plus petite unité de temps possible, sur des surfaces exemptes de mousse, à courant et à changement rapides, formées, d'une façon quelconque, en jets ou nappes de liquides produits par des dispositifs convenables qui divisent les solutions de sucre ou de sucrate de chaux et qui, au moyen d'une pompe centrifuge ou de dispositifs équivalents, entretiennent une circulation constante du liquide, de sorte que chaque parcelle de poudre de chaux rencontre, pendant toute la durée de la précipitation, toujours de nouvelles surfaces de liquides exempts de mousse, à courant et à changement rapides.

265 754. — 8 avril 1897. — **Terrisse.** — **Nouvelle matière colorante et son procédé de fabrication.**

Ce produit est obtenu de la façon suivante :  
20 g. d'anhydroformaldéhyde paratoluidine,  
20 g. de chlorhydrate d'aniline,  
100 g. d'aniline

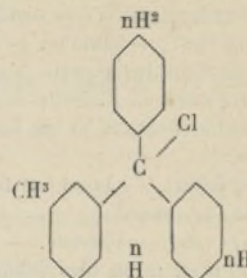
sont chauffés, pendant 6 heures, au bain-marie. On distille avec les vapeurs d'eau pour débarrasser de l'excès d'aniline le corps nouvellement formé et on cristallise

de l'alcool ou de la benzine le méthane aromatique formé.

La condensation du o. p. diamidotolylphénylméthane avec les amines et les diamines aromatiques se fait, non dans un des noyaux des méthanes aromatiques, mais dans le groupe méthanique qui lie ces noyaux. On se sert d'un agent oxydant pour que cette condensation puisse se faire. Les agents oxydants sont : acide arsénique, nitrobenzène, chlorures ferriques et ferreux ; les nitrotoluènes peuvent aussi être employés. Comme solvants, on emploie, suivant les cas, l'aniline, la diméthylaniline, etc...

On peut aussi employer la méthanitriline comme oxydant et solvant à la fois ; les autres nitrilines donnent les mêmes résultats.

Le colorant ainsi obtenu n'est autre chose qu'une méthylphosphine, c'est-à-dire une phosphine avec le groupe méthyle directement lié au noyau benzénique. Sa formule de constitution est la suivante.



Le colorant ci-dessus décrit donne une très belle couleur jaune.

265 446 — 27 mars 1897. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co.** — **Procédé pour la production de colorants bleus.**

265 284 — 23 mars 1897. — **Desruelles.** — **Procédé de traitement des huiles en vue d'en améliorer la qualité.**

265 056 — 16 mars 1897. — **Lunge et Rohrmann.** — **Perfectionnements aux pièces de remplissage pour tours de Glover et autres buts.**

265 136 — 18 mars 1897. — **Rohrmann et Médenführ.** — **Perfectionnements apportés aux tours dites de Glover.**

265 202 — 20 mars 1897. — **Gentile.** — **Couleurs d'imprimerie, de peinture, ou mélange de couleurs.**

265 139 — 13 mars 1897. — **Merck.** — **Certificat d'addition au brevet pris, le 14 janvier 1896, pour procédé de fabrication des acides méthylèneditanniques, c'est-à-dire des produits de la condensation de formaldéhyde et des tanins.**

265 155 — 19 mars 1897. — **Société Levinstein limited.** — **Production de nouveaux dérivés chlorés et bromés de la benzidine et de nouvelles matières colorantes, teignant le coton sans mordant, qui en dérivent.**

265 227 — 22 mars 1897. — **Société Kalle et Cie.** —

- Procédé de fabrication de colorants polyazoïques teignant le coton sans mordants.
- 265 250 — 22 mars 1897. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de nouveaux dérivés de safranine.
- 265 194 — 20 mars 1897. — Deissler. — Procédé pour l'obtention d'effets lumineux.
- 265 084 — 19 mars 1897. — Crepelle. — Fontaine. — Appareils à chauffer et à concentrer les liquides.
- 265 166 — 19 mars 1897. — Zonde fils. — Réfrigérant pour brasseries.
- 265 181 — 20 mars 1897. — Ublich. — Procédé et appareil pour la fabrication de liquides contenant de l'acide carbonique.
- 265 255 — 22 mars 1897. — Louis. — Nouveau procédé de fabrication du malt de maïs destiné à la fabrication de la bière.
- 265 219 — 24 mars 1897. — Kuess. — Procédé de distillation des alcools des corps gras et, en général, de tous les corps susceptibles d'être distillés.
- 265 240 — 22 mars 1897. — Maiche. — Procédé perfectionné de rectification des alcools.
- 265 245 — 22 mars 1897. — Collette fils et Boidin. — Procédé de saccharification et de fermentation par les mucédinées.
- 265 276 — 23 mars 1897. — Jencki et Bowsky. — Machine à travailler les peaux.
- 256 666 — 26 mars 1897. — Fischer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 26 mai 1896, pour procédé pour préparation par voie humide des acides uriques alcoylés.
- 265 291 — 23 mars 1897. — Weizmann. — Procédé de préparation, par voie électrolytique, des oxyanthraquinones, en partant de l'anthraquinone.
- 265 292 — 23 mars 1897. — Weizmann. — Procédé pour la préparation, par voie électrolytique, de toutes les matières colorantes nitrées ou sulfurées, dérivées de l'anthraquinone, en partant des nitroanthraquinones.
- 265 438 — 27 mars 1897. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production de dérivés de diazosafranines.
- 265 331 — 24 mars 1897. — Eichelbaum. — Procédé pour la fabrication en grand d'une colle avec des rognures de betteraves.
- 265 475 — 3 avril 1897. — Moinecourt. — Procédé permettant l'impression en creux ou en relief sur les tissus de caoutchouc.
- 265 322 — 24 mars 1897. — Grenier. — Dispositif de réchauffeur ou caléfacteur pour appareils de cuite dans le vide.
- 265 394 — 26 mars 1897. — Cleave. — Nouvelle chaudière à cuire les sucres.
- 265 339 — 24 mars 1897. — Société Caprano. — Machine pour étendre, lisser, pressurer les peaux.
- 265 362 — 25 mars 1897. — Bardon. — Nouveau système de tonneau foulon pour tannage rapide.
- 265 484 — 30 mars 1897. — Société anonyme pour l'enrichissement des phosphates. — Détendeur à lamelles.
- 265 583 — 1<sup>er</sup> avril 1897. — Rouma. — Procédé servant à retirer et purifier le chlorure ammoniacal qui se trouve dans les liquides en contenant et notamment dans les eaux-mères d'où l'on a séparé le bicarbonate de soude dans la fabrication du carbonate de soude dit à l'ammoniaque.
- 265 576 — 1<sup>er</sup> avril 1897. — Gottlier. — Fabrication de l'encre, dite de l'« Avenir ».
- 265 508 — 30 mars 1897. — Drost. — Procédé pour faire agir les liquides dans des masses poreuses solides.
- 265 600 — 2 avril 1897. — Pagniez. — Perfectionnements apportés dans les appareils à cuire à grande surface de chauffe.
- 265 662 — 7 avril 1897. — Bouvier. — Nouveau système d'épuration des liquides par attaques fractionnelles et graduelles.
- 265 666 — 5 avril 1897. — Testelin. — Procédé et appareil pour la pulvérisation des liquides dans le but de produire leur distillation, évaporation ou concentration.
- 265 601 — 2 avril 1897. — Husk. — Système d'appareil émulsionneur pour aromatiser le gaz acide carbonique destiné à produire la limonade gazeuse.
- 265 761 — 7 avril 1897. — de Baranoff et Hildt. — Production d'alcalis, de soufre, d'acide sulfureux et d'hyposulfites par le traitement combiné des sulfates alcalins du plâtre.
- 265 250 — 6 avril 1897. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Certificat d'addition au brevet pris, le 22 mars 1897, pour procédé de fabrication de nouveaux dérivés de la safranine.
- 265 700 — 6 avril 1897. — Baermann. — Procédé pour produire des solutions saccharines impures aqueuses, sans emploi d'alcool, avec des eaux de déchets concentrées dans le procédé de précipitation de sucrate de chaux.
- 253 132 — 6 avril 1897. — Sachs. — Certificat d'addition au brevet pris, le 11 janvier 1896, pour procédé pour la cuisson et la cristallisation des produits secondaires dans les fabriques de sucre de betteraves et de canne et dans les raffineries de sucre.

## 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 parisienne, L. BARNEOUD et C<sup>ie</sup>.