

# 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° 98.

TOME IX.

FÉVRIER 1898.

## MOYEN DE CONSTATER LA PRÉSENCE DE L'OXYDE DE CARBONE DANS L'AIR CONFINÉ

L'emploi des appareils de chauffage à combustion lente, des poêles au pétrole, au gaz, se répandant de plus en plus dans les usages domestiques, il y a lieu de se préoccuper des intoxications lentes par l'oxyde de carbone, toujours à redouter avec ces appareils de chauffage et on comprend combien il serait utile d'avoir un procédé, simple et pratique, permettant de déceler la présence, dans les appartements, ateliers, etc., de ce poison gazeux.

La recherche de l'oxyde de carbone dans les espaces confinés s'effectue en examinant au spectroscopie le sang d'un oiseau ayant séjourné dans l'atmosphère suspecte; les bandes d'absorption très caractéristiques décèlent les plus petites quantités d'oxyde de carbone. Ce procédé, qui est employé dans les recherches toxicologiques, est d'une technique trop délicate et trop spéciale pour qu'on puisse l'utiliser à la surveillance journalière de l'air des pièces chauffées.

M.A. Marmet conseille pour cette recherche l'emploi d'un réactif spécial et un mode opératoire, si simple, qu'il est à la portée de tout le monde. Le réactif s'obtient en faisant bouillir un litre d'eau

distillée additionnée de quelques gouttes d'acide azotique, avec quelques gouttes d'une solution de permanganate de potasse jusqu'à ce qu'elle prenne une coloration rose persistante; on laisse refroidir, puis on ajoute un gramme de permanganate cristallisé et 50<sup>cc</sup> d'acier azotique pur; on obtient ainsi une solution A que l'on conserve dans un flacon de verre bouché à l'émeri.

D'autre part, on obtient une solution B en dissolvant 1 à 2 gr. de nitrate d'argent dans un litre d'eau distillée.

Au moment de l'expérience, on mélange dans un verre bien propre :

Liqueur A. . . . .	1 cc.
Liqueur B. . . . .	20 cc.
Acide azotique pur .	1 cc.
Eau distillée . . . . .	50 cc.

Pour opérer, on prend deux flacons à l'émeri que l'on remplit avec de l'eau distillée. On vide le premier dans la pièce dont on veut examiner l'air suspect, puis le second à l'air libre, pour le remplir d'air normal, ce dernier flacon devant servir de témoin ou de base de comparaison.

Après avoir placé les deux flacons sur une feuille de papier blanc, on verse dans chacun d'eux 25 cc. du réactif; on les bouche et on les abandonne à eux-



mêmes. Au cours d'un certain nombre d'heures qui peut atteindre 24, le réactif du flacon qui remferme l'air puisé dans la pièce sera décoloré s'il y a présence d'oxyde de carbone, alors que le flacon témoin sera encore nettement coloré en rose.

A l'aide de ce procédé, M. Marmet a pu constater la présence de l'oxyde de carbone dans une prise d'air, près d'un poêle à anthracite, au moment où on le chargeait, et dans une pièce chauffée par un poêle à combustion lente, après une saute de vent, le baromètre ayant baissé de 10 <sup>m/m</sup> en deux heures : dans ce dernier cas, le réactif s'est décoloré en moins de deux heures.

Comme le permanganate de potasse est décoloré par les matières organiques et que l'air confiné contient toujours des matières réductrices, le réactif de M. Marmet peut donner des indications peu sûres, aussi il nous semblerait préférable d'insuffler, à l'aide d'une poire en caoutchouc, munie d'une soupape, l'air suspect, au travers une solution de chlorure cuivreux, qui fournit un précipité rouge caractéristique en présence de l'oxyde de carbone. On agirait ainsi sur un plus grand volume d'air et la présence de l'oxyde de carbone serait mise en évidence d'une façon certaine.

F. J.

## RÉACTION DE L'HUILE DE COTON

M. Halphen vient de faire connaître une réaction caractéristique de l'huile de coton qui permet de déceler moins de cinq pour cent de cette huile dans les mélanges d'huiles.

Le procédé de M. Halphen consiste à ajouter 2 ou 3 <sup>cm</sup> de l'huile suspecte, 1<sup>cc</sup> de sulfure du carbone, contenant 1 0/0 de soufre dissous, 1<sup>cc</sup> d'alcool amylique, puis à maintenir le tube, dans lequel on fait l'essai, dans un bain d'eau saturée de sel maintenu à l'ébullition jusqu'à volatilisation du sulfure de carbone.

En présence d'huile de coton, on observe une coloration orangée ou rouge, selon la teneur en huile de coton. Quand le premier résultat est négatif, on répète une ou deux fois l'addition des réactifs et le chauffage au bain salé, si dans ces conditions il ne se produit pas de coloration rouge on peut conclure à l'absence d'huile de coton.

Cette réaction est intéressante parce qu'elle permet de contrôler les indications du réactif Becchi et de reconnaître l'huile de coton en présence de

certaines huiles de crucifères ou de ricin industrielle qui exercent, comme le coton, une action réductrice sur le réactif de Becchi.

F. J.

## INFLUENCE DE LA LUMIÈRE

### Sur la conservation des produits pharmaceutiques.

Bon nombre de pharmaciens ne se rendent certainement pas compte de l'action destructive de la lumière sur certains des produits dont ils exposent des bocaux, non seulement à la lumière, mais en plein soleil ; sans avoir l'air de soupçonner que dans ces conditions, la nature de ces produits ou tout au moins leur valeur thérapeutique peut ainsi être gravement compromise.

Chacun sait pourtant bien qu'un morceau d'un papier commun comme l'est celui des journaux, par exemple, subit de la part de la lumière une altération rapide ; il suffit pour s'en rendre compte d'examiner à la devanture d'un libraire, les journaux qui y ont séjourné quelques jours, partiellement protégés par ceux qui leur ont été superposés. Toute bonne ménagère sait aussi qu'elle doit, pour les conserver fraîches, mettre à l'abri des rayons directs du soleil les draperies et les tentures de couleur. Tous ces phénomènes sont d'ailleurs, comme on l'a montré bien souvent depuis que Chevreul en eut fait le premier, croyons-nous, la remarque, une oxydation de la substance aux dépens de l'air, oxydation pour la mise en train de laquelle la lumière est à la fois nécessaire et suffisante. Il serait donc bien étonnant que parmi les mille produits si délicats, pour la plupart d'origine organique, qu'a chez lui le pharmacien, un bon nombre ne soient affectés dans leurs propriétés dans ces conditions. Un syndicat américain : « *the united states pharmaceutical committee* » s'est ému de l'imprudence flagrante de bon nombre de ses membres et a fait rédiger à leur intention une notice dans laquelle une centaine de produits sont particulièrement signalés comme étant d'une facile altération par exposition prolongée à la lumière. Citons parmi ces corps :

Acides azotique, benzoïque, bromhydrique, chlorhydrique, cyanhydrique, formique, sulfureux — le plus grand nombre des sels d'argent : en particulier les sels haloïdes et l'azotate, ce dernier tant solide que dissous — tous les sels ferriques, solides ou dissous, purs ou à l'état de mélanges ou de



sels doubles : chlorure ferrique (perchlorure), citrate, citrate ammoniacal, tartrate, tartrate ammoniacal, phosphate et pyrophosphate, valérianate, citrates doubles de fer et de quinine, de fer et de strychnine ; — certains sels *mercuriels* : chlorure mercurieux (calomel), sulfate et cyanure mercuriques, iodures et oxydes jaunes et rouges de mercure ; — *iodures* d'ammonium, d'arsenic, de strontium, de plomb ; — les *bases organiques* et leurs sels ; tous les sels de quinine, chlorhydrate de morphine, sulfate et salicylate de physostigmine ; — résorcine, santonine, pyrogallol, phénol ; — chloral, chloroforme et iodoforme — eau de chlorure et eau régale — acétate d'éthyle, nitrite d'amyle, nitrite d'éthyle ; sulfate d'antimoine — citrate double de bismuth et d'ammonium, — salicylate de sodium — térébène — créosote — eau de fleurs d'orangers.

Remarquons, d'ailleurs, qu'un certain nombre des altérations ci-dessus mentionnées, ne pourraient être provoquées par la lumière sur les corps correspondants supposés d'une pureté chimique absolue : ainsi, par exemple, pour l'azotate d'argent, qui pour être décomposé doit se trouver en présence d'une trace si faible, soit-elle d'une matière organique — mais comme jamais les produits commerciaux ne peuvent, en toute rigueur, être considérés comme purs, il sera bon de prendre vis-à-vis d'eux, toutes précautions nécessaires pour éviter cette cause possible d'altération.

Étudions avec quelques détails ce qui se passe pour quelques-uns des produits mentionnés.

**Acide cyanhydrique.** — Ce corps se décompose avec une égale facilité tant par l'action de l'air que par celle de la lumière ; le plus souvent le liquide se trouble et précipite partiellement. On doit prendre les plus grandes précautions pour sa conservation. Voici la méthode appliquée dans ce but dans les laboratoires de l'une des plus importantes écoles américaines de pharmacie : dans un bloc de bois, on a percé une dizaine de cavités cylindriques dans chacune desquelles puisse être logé un petit flacon d'un gramme ; ces fioles exactement remplies d'acide cyanhydrique sitôt après sa préparation sont bouchées au liège, paraffinées engagées chacune dans l'un des trous qui alors est lui-même bouché. Chaque fois qu'une ordonnance comporte l'emploi de cet acide, un des flacons est extrait de son trou, on en prélève la quantité nécessaire à l'emploi et l'acide restant est jeté, de façon que jamais on ne conserve un flacon dans

lequel existe seulement une bulle d'air. Avec ces précautions, on peut être sûr d'avoir à sa disposition, au moment de l'emploi, un produit aussi pur que s'il venait d'être spécialement préparé à l'instant même.

**Sels d'argent.** — Les propriétés photochimiques de ces composés sont trop connues par leur emploi en photographie pour que nous ayons besoin d'y insister.

**Sels ferriques.** — Tous les sels ferriques indistinctement, organiques autant qu'inorganiques, tendent à passer, sous l'influence de la lumière, de leur état actuel de sels ferriques à l'état de sels ferreux (1). On sait que c'est même là, l'un des moyens couramment utilisée dans les laboratoires de chimie et de photographie, pour conserver à l'état depurété, une dissolution ferreuse, mais dans la lumière blanche, les rayons bleus et violets sont seuls à posséder cette propriété, les rayons jaunes et rouges ayant au contraire la propriété inverse, susceptibles qu'ils sont de faire passer à l'état ferrique, un sel ferreux. Cette action est faible, il est vrai, aussi est-elle masquée par l'autre, si l'on prend en bloc la lumière blanche, mais elle n'en est pas moins parfaitement appréciable, aussi tous ces sels devront-ils être conservés dans des flacons de verre brun, de teinte aussi rougeâtre que possible.

**Sels de mercure.** — Exposé en pleine lumière, le calomel prend le plus souvent une teinte de plus en plus foncée, indice certain d'une modification : il y a là, en effet, fixation d'oxygène, phénomène qui n'existe pas dans l'obscurité, de même pour le cyanure, l'iodure mercurieux est décomposé en iodure mercurique et mercure libre ; les oxydes sont partiellement réduits. On conservera donc ces corps, comme tous autres que nous allons mentionner, dans des flacons de couleur foncée, que l'on préparera aisément, en badigeonnant un flacon ordinaire d'un bon vernis au bitume de Judée, de prix presque insignifiant et d'une grande solidité.

**Chloroforme.** — Le chloral sous l'influence simultanée de l'air et de la lumière devient acide, il est facile de le constater par le papier tournesol.

Le chloroforme absolument pur, et en dehors de la moindre trace d'air, n'est pas affecté par la

(1) Cette propriété photochimique des sels ferriques est aussi utilisée en photographie : ces sels forment la substance sensible des papiers dits « au ferro-prussiate » « cyanofer ».



lumière : mais que seulement le flacon qui le renferme ne soit pas absolument plein, et la décomposition commencera : on la peut constater par tout réactif du chlore libre. La présence d'alcool ordinaire retarde notablement cette décomposition qui est même totalement arrêtée, si la proportion d'alcool atteint ou plutôt dépasse 1,5 %. En présence de cet agent conservateur, le chlore qui au début tend à être libéré par l'action de la lumière, passe à l'état d'acide chlorhydrique qui arrête toute décomposition. L'iodoforme est dans les mêmes conditions décomposé avec mise en liberté d'iode.

**Essences.** — La plupart des essences volatiles et des extraits pour parfumerie, sont attaqués par la lumière, même en dissolution alcoolique étendue, aussi nous étonnons-nous de voir à toutes les devantures de parfumeurs et droguistes, des étalages assurément fort élégants, mais dont les contenus, à moins qu'ils ne soient une fois pour toutes sacrifiés, doivent être d'une qualité plus que douteuse lors de leur mise en vente ; il est vrai, que quelquefois on a la prudence de n'exhiber ainsi que des flacons vides, on remplit seulement d'une teinture d'aniline quelconque, mais nous savons pertinemment que chez nombre de détaillants cette précaution n'est pas observée. La meilleure qualité du produit conservé à l'obscurité, plaiderait assurément mieux en sa faveur que ce procédé maladroit de publicité.

G. H. NIEWENGLOWSKI,

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

## ESSAI DE LA STABILITÉ CHIMIQUE

### des explosifs nitrés.

Les explosifs à composés nitrés, qui sont considérés comme des corps dans lesquels les molécules ne sont pas fortement liées entre elles, font explosion presque tous quand ils sont chauffés à 180° c, mais leur décomposition commence beaucoup plus bas et se manifeste par l'apparition de vapeurs nitreuses.

La détermination de la stabilité chimique de ces explosifs étant fondée sur la constatation des vapeurs nitreuses, il est intéressant d'examiner les circonstances qui peuvent provoquer, ou qui peuvent influencer la décomposition desdits composés nitrés. La fabrication est faite de nos jours avec

tant de soins, à l'aide d'appareils mécaniques spéciaux, que la décomposition peut être évitée, si aucune matière étrangère n'intervient.

Mais la chaleur peut avoir une action dont il importe de tenir compte.

Le procédé employé, jusqu'à présent pour s'assurer si un explosif est sujet à décomposition et s'il pourra résister à la température qu'il peut avoir à supporter, au cours de sa conservation ou lors de son emploi, est dû au colonel Hess.

Ce procédé consiste à enflammer l'explosif dans un appareil fermé et à faire passer les vapeurs dans une solution titrée d'iodure de potassium.

Dans divers pays, on juge la plus ou moins grande stabilité des explosifs en les soumettant pendant un temps déterminé à un certain degré de température (100° à 135° et de 1 jour à 8 jours) et en notant le moment où ils fournissent des vapeurs rouges (1).

Un procédé adopté aussi en d'autres pays, par exemple en Italie au ministère de la guerre et de la marine, consiste à faire naître l'explosion dans un tube à une température qui varie selon le corps à essayer (76° 6 c à 82° 2 c) et à noter le nombre de minutes qui s'écoule pour l'obtention d'une ligne brune d'intensité convenue, se produisant sur une bandelette de papier à l'iodure de potassium et amidon, rendue humide avec une solution à parties égales d'eau et de glycérine, fixée à une baguette de verre passant à travers le bouchon de gomme qui ferme l'orifice du tube.

En Allemagne, on remplace le papier à l'iodure de potassium amidonné par celui à l'iodure de zinc amidonné.

Le fulmicoton traité d'après le procédé d'Abel, pour éliminer les dernières traces d'acide, acquiert une stabilité plus grande quand on l'additionne d'une petite quantité de carbonate d'ammoniaque, comme cela a été constaté dans le rapport des inspecteurs anglais en 1884, rendant compte des expériences de Dupré.

Pour l'acide picrique et les picrates, pour la nitrobenzine, le nitrotoluène, il a été reconnu que s'ils sont purs et bien exempts d'acides libres, leur stabilité est assez grande pour qu'on puisse les conserver sans danger.

Quant aux explosifs résultant de mélanges, comme par exemple la gélatine explosive, mélange de picrates, solution de nitrobenzine et de cellulose

(1) Procédé prescrit au ministère de l'Intérieur en Angleterre.



nitrés contenus dans de la nitro-glycérine et de la nitro-cellulose. M. O. Guttman a observé que la stabilité de ces mélanges n'est pas la même que celle de leurs composants; sans doute parce qu'on a fait subir à la gélatine explosive une certaine manipulation à une température plus ou moins haute, pourtant d'ordinaire assez basse et que l'abaissement de température variant suivant les diverses espèces d'explosifs au moment de leur mélange, agit sur la masse d'une manière qui n'est pas encore bien établie.

La gélignite qui est faite avec de la nitro-glycérine, du nitrate de potasse et de la pulpe de bois sèche, peut présenter une instabilité chimique apparente par l'effet d'une trace d'acide acétique qu'elle peut contenir quand on a employé, pour la préparation, de la pulpe de bois trop séchée au four et qui a commencé à subir un peu de décomposition, ce qui peut donner la réaction brune à l'essai de la stabilité et ferait suspecter la stabilité de l'explosif alors qu'il se trouverait dans un état parfait de conservation.

M. O. Guttman a eu l'occasion de reconnaître que l'essai de la stabilité au moyen du papier ioduré amidonné, appliqué à la nouvelle poudre sans fumée de Schultze, de la poudre Walsrode et de la Plastoménite, ne donne pas de résultat méritant confiance, parce que la coloration brune du papier d'essai peut être occasionnée ou empêchée par la décomposition de certaines substances employées comme dissolvantes et non éliminées contenues dans l'explosif, telles que des traces de graisse, d'éther acétique, de vaseline, d'aniline, d'acétone.

M. O. Guttman a recherché un réactif plus sûr que le papier ioduré amidonné, qu'il considère comme inapplicable pour l'essai de la stabilité des poudres modernes.

Après avoir examiné les divers réactifs proposés pour déceler la plus petite quantité de vapeurs nitreuses, M. O. Guttman a été amené à conseiller l'emploi d'un papier réactif qu'il prépare de la façon suivante :

Sur 0 gr. 1 de cristaux de diphenylamine, mis dans un flacon à col large et en verre, on ajoute 50 cc acide sulfurique dilué (10 cc d'acide concentré et 40 cc eau) et on met le flacon au bain-marie chauffé à 50 ou 55°. A cette température la diphenylamine fond et se dissout dans l'acide sulfurique.

On ajoute à cette solution après l'avoir agitée et laissée refroidir 50 cc de glycérine pure, on agite

bien et on conserve à l'obscurité. La solution ainsi obtenue sert pour imbiber de bandelettes de papier à filtre, de bonne qualité, déjà bien lavées, de 25 mm de long sur 10 mm de large, qui remplacent le papier à l'iodure de potassium et amidon dont nous avons parlé plus haut.

La température à laquelle l'essai est fait est de 70° C et la réaction ne doit pas venir en un temps moindre de 15 minutes. Au commencement il se manifeste sur la partie de la bandelette baignée une coloration jaune verdâtre et après une ou deux minutes d'attente, on voit apparaître entre la partie baignée et la partie sèche, une coloration azurée qui indique la fin de l'essai.

La sensibilité de la réaction est tout à l'avantage du papier à la diphenylamine sur celui à l'iodure, car le dernier ne donne pas souvent une coloration bien définie et ne convient pas pour les explosifs contenant de l'huile de ricin, éther acétique, acétone, camphre, vaseline, qui rendent presque impossible l'essai avec la feuille à l'iodure.

M. O. Guttman ne croit pas que l'essai de stabilité ainsi modifié puisse satisfaire à toutes les objections, car il faut faire la part d'une fréquente incertitude due à l'état physique des explosifs et aux traitements spéciaux de la fabrication, mais un tel essai, même considéré jusqu'à un certain point comme empirique, est de nature à renseigner sur la stabilité des explosifs et son application n'a donné jusqu'ici que de bons résultats dans la pratique.

F. FAFET.

---

**Etude générale  
des procédés électrolytiques actuellement  
employés à la production industrielle  
des produits chimiques.**

Par R. ROBINE (Ingénieur-Chimiste, E. P. C.)

---

(Suite).

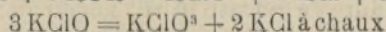
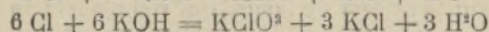
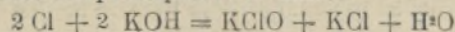
**Fabrication des Chlorates**

Depuis que l'on a appliqué le courant électrique à la décomposition des chlorures alcalins, on sait qu'à côté du chlore et de la soude il se forme du chlorate provenant soit de l'action du chlore sur l'alcali ou de l'action du courant sur l'hypochlorite formé antérieurement.

M.M. Gall et Montlaur sont les premiers qui songèrent à favoriser la formation de ce corps et à



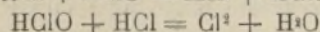
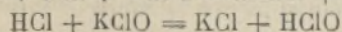
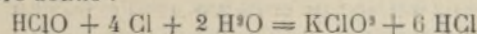
en rendre sa production industrielle. Se basant sur les réactions principales suivantes :



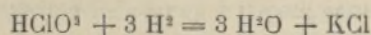
ils construisent un appareil permettant de fabriquer le chlorate de potasse par voie électrolytique et leur procédé est à peu près le seul qui fonctionne actuellement. M. Oettel (1) a depuis entrepris une série d'expériences (de laboratoire il est vrai) permettant d'étudier de plus près la formation des chlorates.

A la suite de nombreux essais il est arrivé aux conclusions suivantes :

« L'électrolyse du chlorure de potassium en solution aqueuse donne naissance à du chlore et à de la potasse. Ces deux corps réagissant donnent d'abord de l'hypochlorite dont une partie est réduite à la cathode en chlorure de potassium. La portion non réduite étant soumise à l'action du chlore donne :

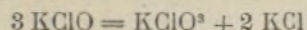


On voit par ces réactions qu'il faut un excès de chlore pour former du chlorate de potasse ; d'autre part, il faut également que le chlorate de potasse formé soit isolé de la cathode pour ne pas être réduit



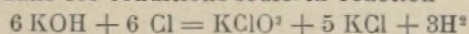
d'où l'emploi de diaphragmes.

Le chlorate de potasse peut également prendre naissance par l'action de la chaleur de l'hypochlorite



il faut opérer vers 50-60° et généralement le passage du courant suffit pour maintenir cette température ; il faut surtout éviter de dépasser 70° car on obtient un dégagement d'oxygène, ce qui diminue le rendement.

Ainsi que nous l'avons vu, un procédé basé sur toutes ces considérations exige des appareils à diaphragme. Cependant on peut le supprimer en opérant en solution alcaline ; dans ces conditions le chlorate de potasse n'est plus réduit, le procédé offre encore l'avantage de fournir directement le chlorate de potasse sans passer par l'hypochlorite car, dans ces conditions seule la réaction



a lieu

(1) Zeitschrift für Electrotechnik und Electrochemie Vol. I.

Le seul inconvénient réside dans l'emploi d'anodes en platine ce qui augmente les frais d'installation première.

Enfin M. Oettel a remarqué que les trois facteurs température, alcalinité et densité de courant doivent avoir entre eux une relation telle, que la production soit la plus élevée possible. Si on opère à froid avec une densité de courant élevée, il faut que la solution soit faiblement alcaline. Si on opère à chaud en solution faiblement alcaline, il faut élever la densité du courant.

Il faut aussi maintenir la composition du bain aussi constante que possible et remplacer d'une façon continue le chlorure transformé en chlorate par l'électrolyse.

Toutes ces observations s'appliquent également au chlorate de soude mais comme celui-ci est plus soluble dans l'eau que le chlorate de potasse, il faut évaporer les solutions pour le faire cristalliser et le purifier par le procédé habituel.

#### Fabrication des hypochlorites

(BLANCHIMENT ÉLECTROLYTIQUE).

La fabrication des hypochlorites par l'électrolyse de chlorures en solution est étroitement liée à la question du blanchiment électrolytique. Mais, tandis que dans la fabrication du chlore, des alcalis et des chlorates, on obtient des produits d'une certaine valeur commerciale permettant de les transporter et de les livrer dans des conditions acceptables ; dans la fabrication des hypochlorites, au contraire, les frais de transport étant trop considérables en comparaison du prix de la matière, la consommation de ces produits ne peut être que locale. La fabrication de ces produits ne peut donc être rémunératrice que dans les industries pouvant s'en servir directement telles que : le blanchiment des tissus, la fabrication du papier, etc.

D'une façon générale, le problème est beaucoup plus simple que dans la fabrication des chlorates ; en effet, il consiste à faire passer le courant dans une solution de chlorure alcalin ou alcalino-terreux et à employer le liquide tel quel. M. Oettel (1), dans son travail sur la formation des chlorates a également étudié la formation des hypochlorites. Il est arrivé aux conclusions suivantes. La formation d'hypochlorite est toujours accompagnée par la production d'une certaine quantité de chlorate, aussi n'est-il pas avantageux de pousser trop loin l'électrolyse. Le maximum que l'on peut obtenir

(1) Locution citée.



correspond à 1,27 0/0 de chlore actif. Passé ce chiffre, il se forme du chlorate, tandis que d'autre part l'hypochlorite formé est réduit partiellement par l'hydrogène, d'où perte d'énergie.

Deux procédés sont actuellement employés pour la fabrication électrolytique des liquides décolorants:

*Procédé Hermite (1).* — M. Hermite électrolyse un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium; ce mélange peut dans certains cas particuliers être remplacé avantageusement par de l'eau de mer.

L'appareil consiste en une cuve en fonte possédant à la partie inférieure un tube perforé amenant le liquide. Les cathodes sont formées par des disques en zinc montées sur deux arbres parallèles tournant lentement. Les électrodes positives fixes sont placées entre les disques en zinc; elles sont formées par des cadres en ébonite supportant une ou plusieurs toiles métalliques en platine. Le liquide arrivant par en bas est en mouvement continu et s'échappe par la partie supérieure de l'appareil.

*Procédé Kellner (2).* — M. Kellner part d'une solution de sel à 10 0/0 et obtient des liquides contenant 1 0/0 de chlore actif. Son appareil consiste en une boîte fermée dont les parois latérales sont munies de liteaux rainés et disposés en chicane. Dans ces liteaux se trouvent alternativement des plaques en charbon et en métal platiné servant d'électrodes. Le liquide entre par un des côtés de l'appareil, et en sort par la face opposée.

#### Production de l'hydrosulfite de soude.

M. Villon a également proposé comme liquide décolorant une solution d'hydrosulfite de soude obtenue par l'hydrogénation directe des bisulfites au moyen de l'électrolyse.

L'appareil dans lequel se fait cette opération consiste en une cuve en bois de sapin divisée en deux compartiments inégaux au moyen d'une cloison poreuse en terre de pipe. Dans chacun d'eux, sont disposées verticalement des plaques en charbon de cornue ou en cuivre doré.

Dans le compartiment négatif, on introduit une solution de bisulfite de soude à 35° B; dans le compartiment positif, de l'acide sulfurique au 1/10°. On refroidit les liquides à 0° et on fait passer le courant; au bout de 24 heures on obtient ainsi une solution saturée d'hydrosulfite de soude.

(1) Brevet anglais (1883), n° 5160.

(2) Brevet anglais, 10.200 (1892).

### Fabrication des persulfates, percarbonates, permanganates et bichromates alcalins.

#### a. Persulfates.

L'acide persulfurique découvert par M. Berthelot donne des sels dont le pouvoir oxydant est très considérable.

Aussi ces corps, et principalement le persulfate d'ammoniaque, sont-ils souvent employés de préférence à l'eau oxygénée. L'acide persulfurique  $S^2O_8H^2$  se forme dans l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique; son anhydride  $S^2O_7$  prend naissance par l'action de l'effluve sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène.

Le mode de production de cet acide a surtout été étudié par M. Ellen qui en a rendu la préparation industrielle.

L'électrolyte employé est formé par une dissolution de sulfate d'ammoniaque (compartiment positif) dans laquelle plonge la cathode en plomb, et par une solution d'acide sulfurique à 50 0/0 (compartiment négatif) qui contient l'anode en platine. Il faut opérer avec une grande densité de courant et ne pas dépasser 20° température au-delà de laquelle le persulfate se décompose.

Par suite de l'électrolyse, l'ammoniaque du sulfate se porte dans le compartiment négatif et sature une portion de l'acide sulfurique, tandis que l'acide sulfurique de la cathode se porte sur le sulfate d'ammoniaque et forme du persulfate qui se dépose. Il faut avoir soin de maintenir l'acidité du compartiment négatif, le sulfate d'ammoniaque formé rentrant dans la fabrication; de même, on maintient la saturation de la solution de sulfate du compartiment positif, quant au persulfate on le sépare aussitôt.

On voit que l'on peut rendre l'opération continue, et c'est ainsi que l'on opère à la société d'électrochimie de Vallorbes qui est à peu près la seule fabriquant des persulfates par voie électrolytique.

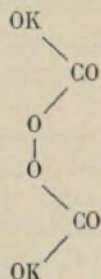
#### b. Percarbonate de potasse.

De même que les sulfates donnent des persulfates, les carbonates donnent également des percarbonates.

Ce sont des corps également très oxydants. MM. Constans et Hausen qui ont les premiers obtenu le percarbonate de potasse électrolysent une solution saturée de carbonate neutre et maintiennent à  $-10^{\circ}C$ . Dans ces conditions, au lieu d'obtenir un dégagement d'oxygène, il se forme un précipité cristallin de percarbonate de potasse.



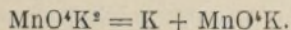
Il est probable que la molécule  $\text{CO}^3\text{K}$  se condense et on obtient le composé  $\text{C}^3\text{O}^6\text{K}^2$  que l'on peut représenter ainsi :



Dans aucun cas, la température ne doit dépasser  $0^\circ$  et le rendement est le meilleur à  $-15^\circ\text{C}$ . (1).

#### c. Permanganate de potasse.

Le permanganate de potasse peut également s'obtenir par l'électrolyse d'une solution de manganate de potasse. Il se passe probablement la réaction.



On peut opérer avec ou sans diaphragme.

On peut aussi obtenir du permanganate de potasse en électrolysant une solution de potasse caustique, les anodes étant en manganèse métallique ou plus simplement en ferro-manganèse.

#### d. Bichromate de potasse.

Se basant sur le même jeu de réaction, M. Hoesermann obtient industriellement des bichromates par l'électrolyse d'une solution de chromate neutre. Sous l'influence du courant, l'acide chromique mis en liberté se combine au chromate non transformé et donne du bichromate.

On peut également l'obtenir par l'électrolyse d'une solution alcaline au moyen d'anodes en chrome ou en ferro-chrome.

### Applications diverses de l'électrolyse aux corps de la chimie inorganique

#### A. Préparation de l'hydrogène et de l'oxygène par l'électrolyse industrielle de l'eau.

La seule application de ce procédé réside exclusivement dans le gonflement des aérostats militaires au moyen de l'hydrogène pur. M. le commandant Renard qui dirige le parc aérostatique de Chalais près Meudon a imaginé un voltamètre peu coûteux permettant de décomposer l'eau d'une manière industrielle.

Son appareil se compose d'un cylindre extérieur

en fonte servant de récipient et de cathode, ce cylindre contient un autre vase en fonte supportant l'anode ; cette anode est constituée par un cylindre en tôle perforé et recouvert d'une toile d'amiante. L'électrolyte est constitué par une dissolution alcaline à 15 0/0 qui a la même conductibilité que l'eau acidulée et qui offre l'avantage de pouvoir employer des électrodes en fer. Il faut avoir soin de maintenir le niveau égal dans les deux récipients ; pour arriver à ce résultat, M. le commandant Renard fait usage d'un appareil compensateur fort ingénieux.

Ce « compensateur » se compose de deux grands flacons à deux tubulures et communiquant entre eux par une tubulure inférieure. L'ouverture centrale reçoit le tube d'arrivée du gaz qui plonge jusqu'au fond du vase et au même niveau dans les deux flacons. Les gaz se rendent ensuite dans leurs gazomètres respectifs par le tube de dégagement se trouvant dans la deuxième tubulure. Ces deux vases contiennent de l'eau acidulée par 1/20 d'acide tartrique permettant d'arrêter la soude entraînée mécaniquement.

De la disposition de cet appareil, il résulte que si une résistance anormale se produit dans l'une ou l'autre des canalisations, le niveau du liquide baisse dans le flacon où se produit la pression et monte dans l'autre ; mais comme les niveaux des tubes sont les mêmes, les pressions restent équivalentes aux extrémités inférieures de ces tubes. La pression ne se transmet donc pas dans le voltamètre et les niveaux restent identiques dans les compartiments positifs et négatifs.

#### B. Production industrielle de l'ozone.

Lorsque l'on fait passer l'effluve électrique dans un récipient contenant de l'oxygène, il se forme un composé nouveau : l'ozone. Ce corps que l'on admet être formé par la condensation de l'oxygène possède des propriétés oxydantes qui le font employer de préférence aux oxydants habituels. De même si l'effluve passe dans l'air, on obtiendra de l'air ozoné qui est également employé comme oxydant. On a songé à rendre cette préparation industrielle et MM. Siemens et Halske fabriquent dans leurs usines de l'air ozoné dont le prix de revient n'est pas trop élevé (2 fr. 50 le kilogr.) par rapport au pouvoir oxydant du produit obtenu.

L'appareil dont ils se servent consiste en un double tube de métal plus ou moins long. Dans le tube central circule un courant d'eau qui réduit au minimum la chaleur dégagée par l'effluve. L'air péné-

(1). Zeitschrift für Electrochemie III, 137-144.



tre dans l'enveloppe par un bout de l'appareil et en sort plus ou moins ozoné par l'autre extrémité.

Une des plus grosses difficultés réside surtout dans la température. En effet, bien que l'effluve ne soit pas accompagnée de phénomènes lumineux, il se dégage une grande quantité de chaleur qui détruit l'ozone au fur et à mesure qu'il se forme.

L'air destiné à être ozonisé doit être aussi sec que possible, on le dessèche soit sur du chlorure de calcium, soit en le faisant barbotter dans l'acide sulfurique. Ce dernier procédé est préférable car il détruit en même temps tous les germes organiques de l'air qui, à la longue, gênent l'opération.

L'air ozoné ainsi obtenu peut servir au blanchiment des tissus et remplacer avantageusement le blanchiment électrolytique précédemment décrit. On peut l'employer comme désinfectant à certaines opérations (amélioration des alcools, vieillissement des bois des luthiers, amélioration du tabac, café, etc.)

### C. Fabrication du carbure de calcium.

Bien que la fabrication du carbure de calcium ne se rattache pas aux phénomènes d'électrolyse, le développement rapide de cette industrie permet d'envisager cette production comme la conséquence des perfectionnements employés dans l'obtention et la manipulation de l'énergie électrique et se trouve par suite être du même ordre que la production des produits chimiques par l'électrolyse.

Nous indiquerons donc comme complément de cette étude les différents procédés employés actuellement à la fabrication industrielle du carbure de calcium.

Préparé la première fois d'une façon rationnelle par M. Moissan en 1894, il fut presque aussitôt obtenu d'une façon industrielle, et actuellement on fabrique le carbure de calcium en Amérique, à Spray, par l'Electric Gas Company; en Allemagne, par la Carbid de Berlin; en Suisse, par l'Aluminium Industrie Actien Gesellschaft de Neuhausen; en France, par les usines électro-métallurgiques de Froges et de Vallorbes.

Les prix actuels sont encore très élevés car la fabrication n'est pas établie d'une façon courante, et malgré les perfectionnements que l'on pourra apporter dans cette fabrication, il est probable que le prix du carbure de calcium ne pourra descendre, en employant les procédés actuels au-dessous de 300 fr. la tonne.

*Four Hérault.* — Ce four employé aux usines

électro-métallurgiques de Froges est le même qui sert à la production de l'aluminium.

Ce four se compose d'un creuset ou bloc de graphite de forme parallélépipédique, muni d'un revêtement extérieur en fonte et portant une cavité intérieure qui communique à sa partie supérieure avec une ouverture de chargement, et à sa partie inférieure avec un orifice de coulée, en face duquel est placée une cuve destinée à recueillir la matière fondue. La masse du four qui forme l'électrode négative de l'appareil est isolée du sol par des roulettes. Les câbles du conducteur négatif sont fixés par des boulons sur la paroi d'arrière du four. L'électrode positive est constituée par une tige de charbon placée verticalement au-dessus de la cavité centrale et pouvant s'abaisser ou s'élever facilement.

Le creuset étant rempli d'un mélange de chaux et de coke, on abaisse progressivement le crayon positif jusqu'au moment où il se forme un arc que l'on règle ensuite convenablement.

Le carbure formé s'échappe par le trou de coulée et se rend dans la cuve où il se refroidit.

*Four Wilson.* — Ce four qui est employé à Spray par la Compagnie américaine se compose d'un creuset de graphite reposant sur la partie centrale d'une plaque de charbon encastrée dans des briques qui entourent également le creuset. Cette plaque communique avec l'une des bornes de la dynamo, l'autre borne étant reliée à un crayon de charbon mobile qui pénètre à l'intérieur du creuset. La mise en marche de ce four est semblable à celle du four Hérault.

Dans les nouveaux fours employés à l'usine des chutes du Niagara, la sole est formée par un wagonnet en fer, mobile sur rails, et dans lequel se forme le carbure; ce dernier peut être retiré du four après l'opération, et remplacé par un wagonnet vide. Le mélange est introduit dans le wagonnet par deux conduits latéraux et à fin d'utiliser l'arc d'une manière plus uniforme, on communique au wagonnet, vingt fois par minute, un déplacement d'avant en arrière.

La mise en marche de l'opération s'exécute de la même manière que précédemment.

*Four Bullier.* — Dans ce four, on dispose l'arc au sein même du mélange de chaux et de charbon. Ce four est à section carrée, les parois sont formées de briques en magnésie ou en chaux; la sole est métallique ou en charbon; elle est articulée autour d'un point et est reliée au pôle de la dynamo;



le charbon positif plonge dans le mélange de chaux et de charbon.

Au début de l'opération, on rapproche le charbon du fond pour faire jaillir l'arc dont la chaleur produit la fusion du mélange qui l'entoure. Au fur et à mesure que la réaction s'opère, il se produit autour du charbon une cavité au fond de laquelle se dépose le carbure fondu, et à mesure que le carbure augmente, on élève progressivement le charbon. A la fin de l'opération, on rompt le circuit et on fait basculer le fond, le bloc de carbure ainsi que la matière non entrée en réaction tombent dans un wagonnet placé en dessous.

*Four Borchers.* — Ce four est en briques réfractaires, à travers les parois duquel passent deux gros crayons de charbon de 44<sup>mm</sup> de diamètre, réunis à l'intérieur du four par un crayon plus petit de 4<sup>mm</sup> de diamètre.

La cavité autour du charbon central est remplie du mélange. On fait passer le courant, et, en quelques minutes toute la masse est transformée en carbure de calcium. Ce ne serait pas, dans ce cas, une action électrolytique proprement dite, mais le courant suffirait pour porter la chaux à une température à laquelle elle serait réduite par le charbon.

Tels sont les différents fours actuellement employés; le carbure de calcium a un aspect différent suivant la fabrication. Le carbure Bullier est dur, à cassure cristalline et à reflets bruns mordorés. Le carbure de Neuhausen est moins dur et présente une texture moins fixe quoique bien cristalline. Le carbure de Froges plus friable que les précédents, présente une texture beaucoup plus grenue (1).

#### D. Production des couleurs minérales.

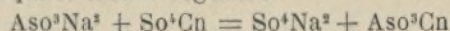
*Vert de Scheele.* — Le vert de Scheele ou arsenite de cuivre se prépare habituellement en précipitant le sulfate de cuivre par l'arsenite de soude ou de potasse.

On a songé à rendre cette réaction industrielle en se servant de l'électrolyse et voici comment on opère.

L'électrolyte est formé par une solution de sulfate de soude à 80/0 et maintenu saturé d'acide arsénieux. Les électrodes sont constituées par des plaques de cuivre. Pour favoriser les réactions, le

bain est chauffé par un courant de vapeur à une température convenable.

Par l'action du courant, le sulfate de soude est dédoublé en soude et acide sulfurique, ces deux corps ainsi mis en liberté réagissent d'une part sur les lames de cuivre et d'autre part sur l'acide arsénieux pour donner de l'arsenite de soude et du sulfate de cuivre lesquels, par double décomposition donnent de l'arsenite de cuivre et du sulfate de soude qui se trouve régénéré.



*Fabrication de la Céruse.* — Le procédé de Clichy qui est le plus employé dans la fabrication de la céruse présente, entre autres inconvénients, celui d'être long, d'exiger un grand emplacement et enfin d'être suffisamment toxique et par cela même dangereux pour les ouvriers. On a donc cherché à diminuer la longueur des opérations tout en obtenant un produit final d'aussi bonne qualité.

Les différents procédés électrolytiques proposés reposent tous sur l'électrolyse d'un sel d'ammoniaque au moyen d'électrodes en plomb. Parmi les plus importants se trouve le procédé de M. Ferranti.

Cette méthode consiste à électrolyser une solution d'acétate d'ammoniaque au moyen d'électrodes en plomb. Il se produit dans ces conditions une solution d'acétate de plomb et de l'ammoniaque. Ce mélange est ensuite précipité par du carbonate d'ammoniaque qui donne de la céruse et de l'acétate d'ammoniaque. Le précipité est séparé et le liquide restant est distillé. L'ammoniaque ainsi obtenue est saturée par de l'acide carbonique et donne du carbonate d'ammoniaque qui est remis en œuvre; le résidu formé par l'acétate d'ammoniaque rentre à nouveau dans la fabrication.

Comme on peut le voir, cette méthode n'est pas d'une grande simplicité, les opérations sont néanmoins moins longues mais elles occasionnent certains frais. L'oxydation du plomb est bien évitée mais l'emploi de l'ammoniaque n'est pas sans offrir des inconvénients au point de vue des pertes faciles de ce corps par sa volatilité. D'autre part, à côté de la vapeur nécessaire à la distillation, on emploie en outre, le courant électrique qui dans ces conditions est d'un prix de revient assez élevé.

En résumé, les procédés électrolytiques de fabrication de la céruse ne semblent pas présenter tant d'avantages sur les procédés chimiques pour que l'on puisse craindre que ces derniers soient un jour détrônés et bien que les méthodes chimiques offrent quelques inconvénients, elles sont préférables quant au prix de revient et à la qualité du produit obtenu.

(1) Les renseignements relatifs à la fabrication du carbure de calcium sont empruntés en majeure partie à l'excellent ouvrage de M. Dommer « l'Acétylène ».



*Préparation du vermillon.* — Le vermillon peut également s'obtenir par l'électrolyse en faisant passer le courant dans un bain formé de sulfure de sodium, de soufre et de nitrate de soude au moyen d'une anode en mercure et d'une cathode en fer.

*Préparation du jaune de cadmium.* — Le jaune du cadmium ou sulfure de cadmium peut s'obtenir en faisant barbotter un courant d'hydrogène sulfuré dans un bain de chlorure de sodium dans lequel on fait passer le courant au moyen d'électrodes en cadmium, mais ce procédé n'offre pas d'avantages sur les procédés actuellement employés.

*Préparation du vert métis (arséniate de cuivre).* — Il suffit pour obtenir cette couleur minérale de remplacer, dans la préparation du vert de Scheele, l'anhydride arsénieux par l'acide arsénique. Celui-ci étant soluble dans l'eau, on ajoute lentement une solution d'acide arsénique dans le bain au voisinage de la cathode.

*Préparation du vert Berlin.* — Si on électrolyse une solution acidifiée à 5 0/0, contenant en suspension le précipité obtenu par un sel ferreux sur le ferro-cyanure de potassium, au bout d'un temps plus ou moins long, la couleur bleu disparaît et il se forme un précipité qui constitue ce que l'on appelle le vert Berlin.

*Préparation du rouge japonais.* — Cette couleur est un oxyde de plomb coloré par de l'éosine. On l'obtient en électrolysant une solution à 10 0/0 d'acétate de soude avec des plaques de plomb et en ajoutant continuellement une solution d'éosine.

## DEUXIÈME CONGRÈS DE CHIMIE APPLIQUÉE

### DES FERMENTATIONS SECONDAIRES EN DISTILLERIE

Par M. LUCIEN GENTIL.  
(SUITE)

M. Pasteur a démontré que ces deux sortes de cellules concourent bien, par deux fermentations successives, à produire les phénomènes ci-dessus ; que le globule en chapelet de grains donne de la matière visqueuse, de l'acide carbonique, de la mannite, tandis que les gros globules ne donnent pas de mannite, mais seulement de la matière visqueuse.

Comme remède à cette fermentation vicieuse, il faut arrêter le travail, distiller toutes les cuves, les laver énergiquement ainsi que toute la cuverie (planchers, murs, sol) avec de l'eau fortement

chargée d'acide sulfurique et puis remettre en marche la fermentation avec de la levure neuve.

*Fermentation gommeuse.* — Les mélasses de sucrerie se transforment quelquefois en masses épaisses, gélatineuses, formées de noyaux insolubles à enveloppes gommeuses ; ce phénomène, appelé « la gomme », est dû à la présence d'un microbe, parfaitement décrit par M. Van Tieghem, qui l'a nommé *Leuconostoc*.

Cet être est formé de chapelets de très petits grains sphériques, qui s'entourent à distance d'une gangue gélatineuse, formée aux dépens du sucre, il se développe très facilement dans les milieux neutres, à une température de 30° et marque une préférence sensible pour les milieux renfermant un peu de carbonate de chaux, ce qui est le cas pour les mélasses de sucrerie.

M. Durin a démontré que sous l'influence de ce microbe, le sucre était interverti, par une diastase, que le glucose servait à sa nutrition et que la lévulose, au contraire, était respectée et restait dans le liquide.

Il se pourrait qu'il y ait une certaine analogie entre la fermentation visqueuse et mannitique et la fermentation gommeuse, quoique les microbes qui leur donnent naissance soient différents.

Dans le cas où il rencontrerait cette fermentation secondaire, le distillateur aura tout intérêt à faire bouillir ses mélasses, après les avoir acidulées plus fortement, avant de les faire fermenter, et on ne saurait trop lui recommander de faire opérer un lavage scrupuleux des cuves de fermentation, car la maladie de la gomme se reproduira toujours dans une cuve qui l'a eue antérieurement ou au fond de laquelle il sera resté des traces, même très faibles, de liquide gommeux.

A côté des fermentations secondaires énoncées ci-dessus, il y a une foule d'autres êtres vivants qui peuvent, par leur présence dans les moûts, nuire à la fermentation alcoolique, telles que les mucédinées, les moisissures (champignons), et certains bacilles qu'il serait trop long d'énumérer, mais qui tous, en règle à peu près générale, s'accommodent assez mal des milieux acides ; les globules de levure supportent bien des acidités de 0,8 p. 100 d'acide lactique libre et 1 gr.5 par litre d'acide sulfurique libre, l'attention du distillateur doit se préoccuper de produire des moûts suffisamment acides pour nuire au développement de ces êtres, sans porter atteinte à l'existence de la levure et à son action.



*De la formation de l'aldéhyde.* — Une question très intéressante, était de savoir d'où peut provenir l'aldéhyde que l'on rencontre dans les vins, eaux-de-vie, dans les produits de tête de la rectification des alcools industriels, et signalés par de nombreux savants.

Était-ce un produit ordinaire, constant de la levure ou le produit d'une fermentation secondaire, se développant pendant la fermentation alcoolique.

M. Roeser a repris cette question, et opérant sur différentes levures pures et dans des milieux différents, il a toujours donné de l'aldéhyde.

Cette quantité d'aldéhyde varie d'une façon très notable, pour un même moût, d'une race de levure à l'autre, et pour une même race, d'un moût à l'autre; il y a donc là, tout à la fois, question de semence et question de terrain.

C'est dans les cultures anaérobies qu'il y a le moins d'aldéhyde.

La levure peut se développer dans un milieu alcoolique, sans trace de sucre, oxyder l'alcool et le transformer partiellement en aldéhyde.

D'après M. Roeser, on peut rapporter le fait de la production de l'aldéhyde à plusieurs causes.

« 1° A une oxydation directe de l'alcool par l'oxygène.

« 2° A la dislocation de la molécule sucrée au même titre que l'acide succinique et la glycérine dans la fermentation alcoolique.

« 3° A l'action de la levure sur des substances organiques, autres que les sucres, qui se trouvent dans les moûts naturels et artificiels. »

*De la formation des alcools supérieurs.* — Dans toutes les fermentations industrielles il se produit, que l'on ait travaillé des matières sucrées ou des matières amylacées, des quantités élevées d'alcool amylique, que l'on retrouve en bloc dans les dernières phases de la rectification, quand la température s'est élevée au-dessus de 98°.

D'où provient cet alcool amylique, dont les plus faibles traces communiquent une odeur désagréable à une quantité importante d'alcool neutre.

Ce sujet a intéressé plusieurs savants, parmi lesquels MM. Lindet, Perdrix, Kruis et Rayman, dont je vais essayer de résumer très brièvement les importants travaux.

M. Lindet, dans une communication à l'Académie des Sciences (12 janvier 91), a démontré que la proportion d'alcools supérieurs (dont le plus important est l'alcool amylique) formée pendant la

fermentation des moûts, va toujours en augmentant du commencement jusqu'à la fin de la fermentation.

A l'appui de cette assertion, M. Lindet publie les résultats suivants :

	Alcool formé dans 100 litres de moût.	Alcools supérieurs formés dans 100 litres de moût.	Alcools supérieurs pour 100 de l'alcool formé.
De 0 h. à 14 h. . . . .	1 lit. 84	6 cc. 62	0 cc. 36
De 14 h. à 20 h. . . . .	1 60	8 69	0 54
De 20 h. à 38 h. . . . .	2 83	25 13	0 88
24 h. après la fermentation.	0 28	39 82	14 07

et s'exprime ainsi : « En face de ces résultats, il est impossible de conclure que les alcools supérieurs soient uniquement produits par la fermentation normale du sucre, et il faut attribuer à une autre cause la formation de la majeure partie de ces alcools.

« Tout d'abord, il convient de ne pas perdre de vue ce fait, qu'à la fin de la fermentation, la vie de la levure peut être troublée par les phénomènes d'autophagie. Ne trouvant plus de sucre à sa disposition, elle décompose la réserve hydrocarbonée, le glycogène qu'elle a accumulé pendant sa vie de ferment, et il est possible qu'à ce moment elle donne naissance à des quantités d'alcools supérieurs différentes de celles qu'elle a produites, au cours même de la fermentation.

« Mais il est, de ces expériences, une interprétation plus probable qui me porte à admettre que les alcools supérieurs sont dus, pour la plus grande partie du moins, au développement d'un organisme microscopique dont l'action se trouve, au début de la fermentation, étouffée par l'action de la levure, et qui reprend son activité quand celle-ci a terminé son œuvre. »

M. Lindet termine en adressant aux distillateurs le conseil suivant : « S'il est bon d'abandonner les boissons (vin, cidre, bière) à la fermentation complémentaire, pour parfaire l'arôme qu'elles doivent posséder, il n'en est pas de même des moûts industriels, qui sont appelés à fournir des alcools neutres. Plus on attendra avant de passer ces moûts à la colonne, plus on s'exposera à voir des alcools supérieurs se former, qui diminueront, à la rectification, le rendement en alcool de bon goût. »

M. Perdrix a isolé et étudié un bacille anaérobie, constamment présent dans les eaux des conduites de Paris, qui se développait aux dépens de différentes substances, telles que les sucres et la ma-



tière amylacée, et auquel il a donné le nom de *Bacille Amylozyme*, à cause de sa propriété de faire fermenter l'amidon.

Ce bacille est mobile, il a 2 à 3  $\mu$  de longueur, sur 0  $\mu$  5 de largeur, et est arrondi à ses extrémités; il se réunit par couples ou par chaînes.

La température la plus favorable est de 35° environ; de 20 à 25° la fermentation due à ce microbe est lente, elle s'arrête vers 17°; à 45° le bacille ne se reproduit plus. Les spores qui se développent à 35°, résistent à 80° pendant 10 minutes.

Les sucres en fermentation avec le bacille Amylozyme, donnent au commencement de l'acide acétique tant qu'il y a de l'oxygène dans le liquide puis après une très grande quantité d'alcool amylique.

Les cultures du bacille dans les milieux amylacés ont toujours une forte odeur d'alcool amylique et d'acide butyrique; il se produit également de l'alcool éthylique et de l'alcool amylique, mais en faible quantité.

M. Perdrix, n'ayant jamais rencontré aucune trace d'alcool amylique, dans des cultures de mouls amylacés purs ensemencés de levure pure, conclut: 1° Que la présence d'alcool amylique dans les fermentations industrielles, est due aux microbes étrangers, qui se développent concurremment avec la levure; 2° Que le Bacille Amylozyme qui résiste 10 jours à 50-55°, en conservant sa propriété de se développer sur l'amidon peut, ainsi que d'autres microbes semblables, existant dans l'eau, trouver dans la fécule, qui n'est jamais saccharifiée complètement, un milieu favorable à sa vie, et se développer grâce à l'acide carbonique dégagé par la levure, en donnant comme produit de l'alcool amylique.

MM. Kruis et Rayman, reprenant les études de MM. Perdrix, Lindet et Røser, sur la production des alcools supérieurs, ont trouvé que sur 13 essais de levures pures, ensemencées dans des milieux stériles (moût de bière non houblonné), 8 de ses essais avaient donné de l'alcool amylique où ils concluent: « Les saccharomycètes de culture, appliqués dans la fabrication industrielle de l'alcool, possèdent la faculté de produire à eux-mêmes, dans des conditions données et sans concours de bactéries, de l'alcool amylique (alcools supérieurs).

Ils produisent, dans certains cas, une quantité plus ou moins grande d'aldéhyde acétique, et même le furfural est le produit de leur action fermentative. »

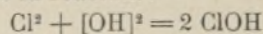
Cette assertion mériterait d'être contrôlée, car elle aurait une importance industrielle considérable.

## NOTE

### sur la fabrication des chlorures décolorants.

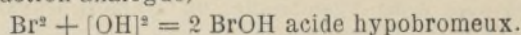
Certaines réactions permettent d'assimiler OH à Cl, quand OH, oxyhydrile, fait partie d'un hydrate ou d'un alcool et Cl d'un chlorure métallique ou alcoolique; de même  $H^2O^2 = [OH]^2$  agit dans bien des cas comme la molécule de chlore  $Cl^2$ .

Si nous partons de ce principe d'analogie étudié par Wurtz et par Hanriot, nous devons admettre que le chlore peut agir directement sur l'eau oxygénée comme sur le brome ou l'iode pour donner un chlorure d'eau oxygénée ou acides hypochloreux. Dès lors la réaction:



serait réalisable soit qu'il y ait oxydation, soit qu'il y ait formation directe comme l'indique l'équation.

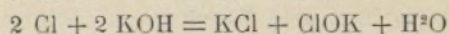
Je ne sais, en réalité, si on obtient réellement de l'acide hypochloreux à l'aide de chlore et d'eau oxygénée faible, mais j'ai effectué bien des fois une réaction analogue,



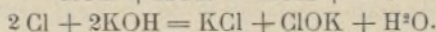
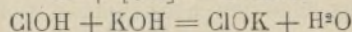
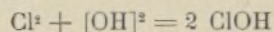
Il suffit pour obtenir l'acide hypobromeux de faire agir sur du brome déposé sous une couche d'eau froide [0 à 12°] une eau oxygénée [faible]. On ne peut arriver ainsi jusqu'aux hypobromites; dont l'instabilité est telle qu'ils se décomposent presque à l'instant de leur formation.

La grande analogie qui existe au point de vue chimique entre le chlore et le brome permet de croire que si une des réactions est possible l'autre l'est également; il serait donc intéressant de tenter la fabrication des chlorures décolorants à l'aide des solutions faibles d'eau oxygénée dont le prix de revient est minime.

La fabrication actuelle des eaux de Javelle repose sur les actions réciproques du chlore et des alcalis, actions données par l'équation,



Le nouveau procédé pourrait s'exprimer chimiquement ainsi:



Proportionnellement, on aurait moins de chlorure



et plus d'hypochlorite, c'est-à-dire plus de matières décolorantes.

Enfin, on sait que l'eau oxygénée en solution faible agit comme un excellent décolorant et aussi comme un oxydant qui transformerait peut-être un peu de chlorure en hypochlorite. L'excès de ce corps ne constituerait donc pas une perte.

JOSEPH GIRARD

Préparateur à la Faculté des sciences de Paris.

## TEINTURE DES TISSUS

(SUITE)

3<sup>e</sup> Opération. *Vaporisation*. — Le coton préparé et séché est soumis à l'action de la vapeur, de 0 k. 45 à 0 k. 36 de pression, pendant 1 heure à 1 h. 1/2.

4<sup>e</sup> Opération. *Mordantage*. — On plonge le coton, et on le travaille pendant 2 à 4 heures dans une solution d'acétate d'alumine du commerce (mordant rouge), ou plus économiquement, dans du sulfate d'alumine basique,  $Al_2(SO_4)_3(OH)_3$  (dens. 1,04).

Après mordantage, l'excès de solution d'alumine est éliminé par la torsion ou au moyen de l'essoreuse, le coton est séché, et ensuite simplement bien lavé dans l'eau froide, ou d'abord travaillé pendant 1/2 heure dans un bain de craie à 40° ou 50°, contenant 20 à 30 gr. de craie pulvérisée par

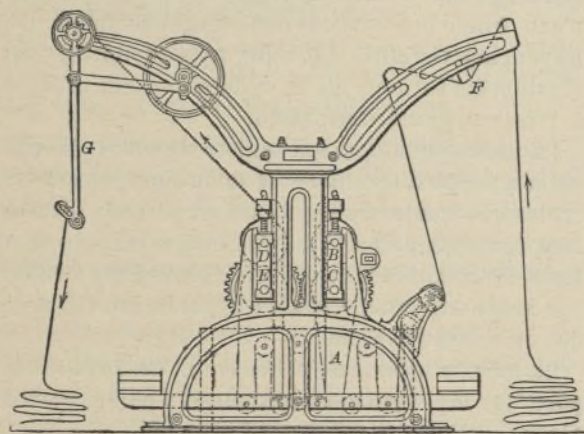


Fig. 78.

litre. Une solution de phosphate de soude peut remplacer le bain de craie.

5<sup>e</sup> Opération. *Teinture*. — On teint avec 15 0/0 d'alizarine (pâte à 10 0/0), avec addition de 1 0/0 du colorant de craie ou d'acétate de chaux. Le coton est travaillé à froid d'abord, pendant 1/2 heure, pour assurer la régularité de la teinte ; la température

est ensuite graduellement élevée à 70° cent. dans l'intervalle d'une heure, et la teinture se prolonge à cette température jusqu'à ce que le bain soit épuisé. On lave bien le coton (il faut éviter une eau très calcaire) ; on essore, et on sèche.

6<sup>e</sup> Opération. 2<sup>e</sup> *Huilage*. — Le coton teint et séché est de nouveau imprégné d'une solution étendue de sulforicinate neutralisé (c'est-à-dire 50 à 60 gr. de sulforicinate [50 0/0] par litre), puis séché.

7<sup>e</sup> Opération. 2<sup>e</sup> *Vaporisation*. — Le coton séché est soumis à l'action de la vapeur, comme précédemment, pendant une heure.

8<sup>e</sup> et 9<sup>e</sup> Opérations. 1<sup>re</sup> et 2<sup>e</sup> *Avivages*. — Ces opérations peuvent être identiques aux opérations 13 et 14 du procédé de l'émulsion, quoique bien des chimistes pensent que le savon seul doit y être employé, et considèrent l'addition du protochlorure d'étain comme complètement inutile, sinon irrationnelle.

Le procédé au sulforicinate est relativement nouveau, et de nombreuses modifications ont été essayées, mises en pratique et adoptées par divers teinturiers ; c'est de ces modifications qu'il va être question.

Le sulforicinate employé est toujours soigneusement neutralisé, soit avec de la soude caustique, soit avec de l'ammoniaque. En règle générale, on préfère ce dernier, car l'addition d'un excès d'ammoniaque n'a pas d'effet nuisible, à cause de sa volatilité ; de plus, le composé ammoniacal du sulforicinate est plus aisément décomposé par le vaporisation que le composé sodé, et il en résulte une fixation plus complète de l'huile.

On peut employer soit de l'huile d'olive, soit de l'huile de ricin : on obtient même de très bons résultats par le simple emploi d'un savon d'huile de ricin convenablement préparé, qui étant très soluble, et donnant des solutions claires, convient bien pour imprégner complètement la fibre.

Lors de la préparation en sulforicinate, le coton n'attire et ne fixe pas d'huile. Il absorbe simplement une quantité déterminée de la solution. Il est très important de connaître le tant pour cent exact de sulforicinate contenu dans la solution, parce que cela permettra de déterminer la quantité d'huile et d'alumine fixée par la suite sur le coton, et par conséquent, la beauté, le brillant, et la solidité de la couleur.

La méthode pratique la plus simple pour déterminer le tant pour cent, consiste à acidifier une quantité déterminée de la solution dans un verre gradué, et à noter le volume de la couche d'huile qui se sépare.



Le premier vaporisage a pour but de décomposer le sulforicinate absorbé à l'état d'acide gras oxydé et polymérisé, comme dans le procédé de l'émulsion. En même temps, le vaporisage produit une meilleure pénétration de la fibre par les acides gras oxydés. On supprime pourtant quelquefois cette opération. La décomposition du sulforicinate peut alors se faire

en chauffant le bain de teinture au point d'ébullition, au lieu de 70° cent. ; le bain devient acide, et le brillant de la couleur se développe aussitôt.

La fig. 79 représente l'appareil de vaporisage pour les écheveaux, construit par MM. Tulpin et frères de Rouen. Les écheveaux de coton sont suspendus sur des traverses carrées en bois, encastrées

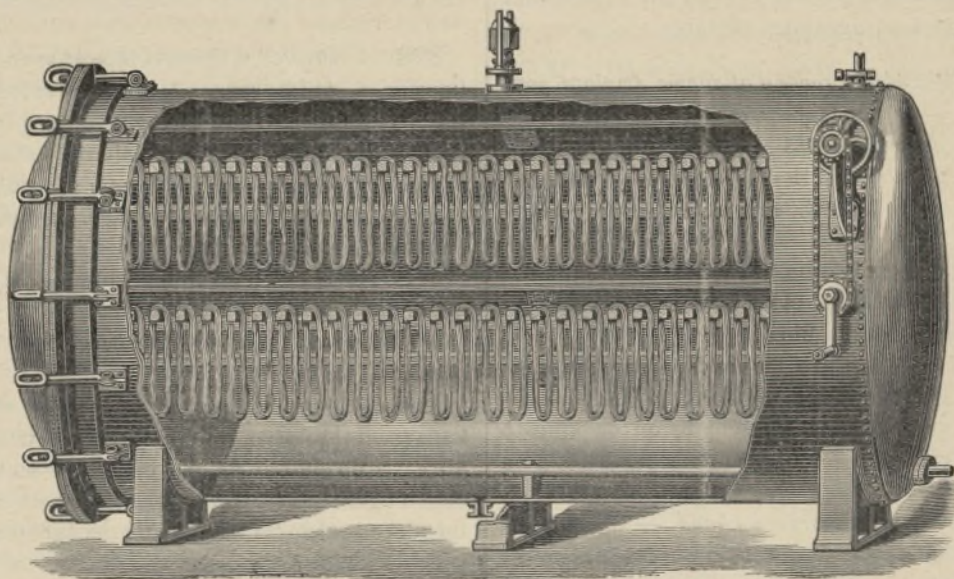


Fig. 79.

dans un châssis en fer, et animées d'un mouvement de rotation permettant le vaporisage de toutes les parties de l'écheveau.

Le châssis est monté sur roulettes, et peut être introduit dans le cylindre après avoir été garni d'écheveaux. La cuve de vaporisage se compose d'un cylindre horizontal, avec une porte mobile à l'une des extrémités. Pour éviter les condensations, une plaque de cuivre laissant un espace libre entre elle et la paroi du cylindre se trouve à la partie supérieure.

La vapeur est introduite par un tuyau perforé, disposé au fond du cylindre, et recouvert par une plaque de fer perforée.

Les étoffes de coton peuvent être vaporisées de la même manière, ou traitées à la continue dans une chambre en briques, où l'on fait arriver de la vapeur sous faible pression.

Après le mordantage et le lavage, il reste sur la fibre une faible quantité d'un sel basique d'alumine et d'acide gras transformé; cela peut provenir des eaux calcaires, ou de traces de chaux.

Si, avant le lavage, on emploie un bain chaud de

craie, il se forme un composé d'alumine plus calcaire. Pendant ces opérations, il s'est formé probablement un composé d'alizarine d'un oxy ou trioxoléate basique d'aluminium et de calcium.

Si, l'huile fait défaut sur la fibre, les nuances brillantes sont toujours obtenues à la plus basse température indiquée (70° C.), mais dans le cas où le mordant gras est en excès, la température peut être élevée au point d'ébullition.

La seconde préparation et le vaporisage ont pour but de neutraliser le composé basique qui se trouve sur la fibre. Ce vaporisage après teinture est d'un effet remarquable: il donne du brillant et de la solidité à la teinture, surtout si elle a été faite à basse température. Si la teinture est faite à 100° C., l'effet brillant est produit en grande partie dans le bain de teinture.

Comme il a été indiqué ci-dessus, quelquefois on supprime la seconde préparation, que l'on remplace par l'addition d'une petite quantité de sulforicinate neutralisé au bain de teinture.

Un des faits les plus intéressants se rapportant à l'application de l'alizarine est la nécessité de la pré-



sence d'un sel de chaux dans le bain de teinture, pour obtenir un bon résultat. D'après les recherches de Schlumberger, Rosenstiehl et autres, en vue d'élucider ce point, il semble que la laque rouge d'alizarine fixée sur les fibres textiles n'est pas un simple composé d'alumine et d'alizarine, mais que le calcium en est un constituant indispensable.

D'autres procédés de teinture seront brièvement décrits dans les paragraphes suivants.

**376. — Procédé du rouge d'alizarine employé pour l'impression.** — 1° Mordancer avec l'acétate d'alumine commercial (densité 1,025 — 1,04), étendre pendant 1 ou 2 jours les tissus suspendus dans une chambre chauffée à 50° C., et ayant un certain degré d'humidité.

Pendant cette exposition, une grande partie de l'acide acétique se dégage, et un sous-acétate basique d'alumine se fixe sur la fibre.

2° Dans cet état, on fixe l'alumine plus complètement en passant le coton pendant quelques minutes à 60° C., dans un bain d'arséniate ou de silicate de soude, à raison de 5 à 10 grammes par litre, puis on lave bien.

3° *Teinture avec l'alizarine à chaud.* — On fait une petite addition de chaux, si cela est nécessaire. A cet état, le coton ne contenant pas d'huile, il est essentiel pour obtenir une couleur brillante, que la teinture s'exécute à une température ne dépassant pas 70 à 75° C.

4° Préparer le coton avec une solution du sulforicinate, 50 à 100 grammes (50 pour 100) par litre, et sécher.

5° Vaporiser pendant 1/2 heure à 3/4 d'heure, à 0 k. 254 de pression.

6° *Avivage.* — Comme il a été précédemment indiqué.

**377. — Procédé du rouge d'alizarine de Schlieper.** — Il se compose des opérations suivantes :

1° Mordantage du coton avec une solution d'aluminate de soude, préparée de la façon suivante :

Dissoudre 100 kilos de gelée d'alumine dans 160 litres de soude caustique (densité 1,310), dissoute dans 750 litres d'eau. Ajouter 21 litres d'acide chlorhydrique (densité 1,155) ; faire avec le tout 1.550 litres, et étendre d'eau avec quatre fois son volume. On peut ajouter une petite quantité d'une solution alcaline d'un hydrate stanneux. Après le foulardage dans cette liqueur, le coton est séché pendant 24 heures.

2° Fixage de l'alumine par un passage dans une

solution de chlorure d'ammonium ou de silicate de soude, et finalement, dans un bain tiède de craie.

3° Teinture avec l'alizarine au jigger à la température de 90 à 95° C., avec addition d'eau de chaux claire (8 grammes par gramme d'alizarine).

Les opérations suivantes de préparation avec le sulforicinate, vaporisation et avivage, sont identiques à celles décrites dans le procédé précédent.

**378. — Procédé d'Erban et Specht pour rouge d'alizarine.** — 1° Imprégner le coton avec une solution d'alizarine dans l'ammoniaque, et sécher ; la solution peut aussi contenir de l'aluminate de soude, du savon, du stannate de soude, ou du sulforicinate.

2° Passer le coton dans un bain contenant de l'acétate d'alumine, et sécher.

3° Passer le coton dans une dissolution de savon ou de sulforicinate, et sécher.

4° *Vaporisation.* — 1 ou 2 heures à 1-2 atm. de pression.

Après la première opération, le coton contient de l'alizarine insoluble, uniformément distribuée sur la fibre. La formation de la laque colorée commence dans l'opération suivante, et se trouve complètement terminée seulement dans la quatrième opération.

**379. — Roses et violets d'alizarine sur coton.** — Les roses d'alizarine sont obtenus par la même méthode employée pour les rouges. On emploie les mordants d'alumine, acétate d'alumine (densité 1,05) ; les mordants basiques doivent être écartés, car ils donnent des couleurs inégales. On peut employer de même le sulfate normal d'aluminium ; la quantité d'alizarine (20 pour 100 en pâte) peut être réduite à 1 pour 100 du poids du coton, et la proportion de la préparation d'huile se trouve diminuée.

**380. — Les nuances très résistantes de violet et de lilas sont obtenues au moyen de l'alizarine, avec ou sans la préparation d'huile.** Quand le coton est préparé en huile, on emploie pour cette préparation soit le procédé d'émulsion de Steiner, soit le procédé pour rouge turc.

Le coton est mordancé en le trempant pendant très peu de temps dans une dissolution de sulfate de fer, densité (1,015 — 1,02) ; on l'abandonne pendant une nuit, et il est finalement bien lavé.

Après le mordantage en fer, le coton est bien lavé, et teint avec 5 — 25 pour cent d'alizarine (à 10 pour cent). Si l'eau n'est pas suffisamment calcaire, il est indispensable d'ajouter la quantité nécessaire d'acétate de calcium au bain de teinture (1 — 2 pour



cent). Après la teinture, le coton sera lavé et savonné à la température de 60° C.

Pour les nuances violettes plus foncées, le coton subira une forte préparation à l'huile, tandis que pour les nuances claires, une préparation légère suffira.

Le mordant sera toujours entièrement saturé par l'alizarine dans le bain de teinture, car un excès du mordant non combiné donne à la couleur un aspect rougeâtre désagréable.

L'emploi du pyrolignite de fer donne des tons plus brillants et plus bleus que le sulfate.

Les violets noirs foncés sont obtenus avec ou sans une légère préparation à l'huile, en trempant le coton, avant le mordantage, dans une infusion de noix de galle ou autres substances tannantes. Quand il n'est pas préparé à l'huile, le coton est préparé au tannin, en le travaillant dans une infusion froide de matières tannantes ; il est mordancé dans une solution de pyrolignite de fer (densité 1,005 — 1,015), et finalement lavé.

On peut aussi mordancer le coton en l'imprégnant avec le pyrolignite de fer à 1° — 12 Tw.

Onessore, on met à l'étendage pendant 48 heures, on passe pendant 10 minutes à 50°, dans une solution contenant 20 centimètres cubes de silicate de soude (densité 1,08) par litre, et on lave.

**381. — Nuances variées. Puce, Bordeaux, etc. —** Elles sont obtenues avec l'alizarine, en mordant le coton préparé à l'huile avec un mélange de mordant, d'aluminium et de fer, l'un et l'autre à l'état de sulfate ou d'acétate.

Si le coton est préparé à l'huile, suivant le procédé de l'émulsion de Steiner, ou par la méthode au sulfocinate, il est bon de le passer dans un bain faible de tannin avant le mordantage, spécialement pour les nuances foncées ; une plus grande proportion de fer se trouve fixé par ce moyen.

Les différentes nuances sont produites en variant les proportions du mordant d'alumine et de fer.

Après le mordantage, le coton est lavé, teint avec l'alizarine, préparé avec une légère solution de sulfocinate, vaporisé, savonné comme cela a été précédemment décrit.

D'autres nuances grenat peuvent être obtenues en mordant le coton préparé à l'huile avec une solution de chlorure de chrome (densité 1,16) ; trempage, 12 heures ; essorage, lavage soigné avant le séchage.

**382. — Application à la laine. —** L'alizarine peut produire un certain nombre de belles nuances sur

laine, selon le mordant employé et ses proportions ; on obtient des couleurs résistant bien à la lumière et au foulage.

Pour obtenir le rouge d'alizarine sur laine, on mordance celle-ci avec du sulfate d'aluminium et de la crème de tartre, on lave et l'on teint dans un bain séparé, avec 10 — 15 pour 100 d'alizarine (20 pour 100), et 4 à 6 pour 100 d'acétate de chaux. Pour obtenir une couleur bien égale, on travaille la laine pendant une demi-heure dans le bain de teinture froid, on monte la température graduellement pendant une heure jusqu'au bouillon, et l'on maintient l'ébullition pendant une heure, jusqu'à ce que le bain soit épuisé.

Pour que la couleur résiste au foulage, on recommande d'ajouter en outre au bain de teinture, une petite quantité de savon neutre et d'acide tannique ( $\frac{1}{40}$  et  $\frac{1}{20}$  de l'alizarine employée).

Pour obtenir des tons orangés plus brillants, on emploie, avec le mordant de sulfate d'aluminium, 1 à 4 pour 100 de chlorure stanneux, et dans ce cas, une légère addition de 1 — 4 pour 100 de crème de tartre est nécessaire.

L'addition au bain de teinture d'acétate de chaux est aussi nécessaire, si l'eau employée n'est pas suffisamment calcaire.

Sans chaux, la couleur est terne et mauvaise, et le bain de teinture n'est pas épuisé ; avec un excès, le rouge est plus foncé.

Pour obtenir l'orangé d'alizarine sur laine, on mordance la laine avec 5 pour 100 de chlorure stanneux, et une égale quantité de crème de tartre.

On teint avec 10 pour 100 d'alizarine (à 20 pour 100), sans addition d'acétate de chaux.

Avec l'addition de 4 — 50/0 d'acétate de chaux, on obtient un rouge orangé brillant, mais sans cette addition, la couleur est plus jaune. L'orangé d'alizarine peut être aussi obtenu dans un bain unique, en employant 5 pour 100 de chlorure stanneux, et 1,5 pour 100 d'acide oxalique.

Des nuances très riches de puces peuvent être obtenues en mordant la laine avec 3 pour 100 de bichromate de potasse, et 1 pour 100 d'acide sulfurique (densité 1,84), et en teignant avec 10 pour 100 d'alizarine (à 20 pour cent). De bonnes teintures sont obtenues par la méthode du bain unique, en employant 1 pour 100 de bichromate de potasse, et 1 pour 100  $\text{SO}_4\text{H}^2$  (densité 1,84). Plusieurs nuances solides de brun, olive, violet, etc., sont obtenues par la réunion avec l'alizarine de plusieurs



matières colorantes telles que la galléine, la céruleine, etc.

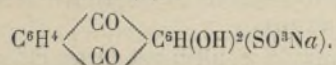
De très bonnes nuances allant du bleu-violet au bleu-ardoise, sont obtenues en mordant la laine avec 8 pour 100 de sulfate ferreux, et 8 pour 100 de crème de tartre, et en teignant dans un bain séparé, avec 10 pour 100 d'alizarine (à 20 pour 100), et 4 pour 100 de carbonate de chaux.

Par la méthode du bain unique, les couleurs sont plus foncées ; on obtient des bruns plus foncés en employant 7 pour 100 de sulfate ferreux, et 2 à 3 pour 100 d'acide oxalique.

Avec le sulfate de nickel ammoniacal, et les sels d'uranium employés comme mordants, l'alizarine produit des nuances délicates grises et ardoises.

*Application à la soie.* — L'alizarine est moins employée pour la teinture de la soie. De bonnes teintures peuvent être obtenues en mordant la soie par les méthodes ordinaires, et en ajoutant au bain de teinture un cinquième de son volume de savon coupé, neutralisé par l'acide acétique. Après teinture, lavage complet, ébullition avec le savon, et lavage final avec de l'eau contenant une petite quantité d'acide acétique.

### 383. — Alizarine S (B).



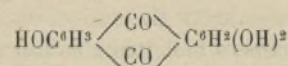
Cette matière colorante est connue sous le nom de carmin d'alizarine, et vendue en poudre sous les noms suivants : (alizarine W (M) et alizarine en poudre W (By)). Elle est produite par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'alizarine ; elle est le sel sodé de l'alizarine monosulfonée.

L'alizarine S est seulement employée pour la laine et la soie, et donne avec les différents mordants des nuances semblables à celles obtenues avec l'alizarine, mais avec des tons plus brillants.

Grâce à sa solubilité dans l'eau, elle peut être employée dans de bonnes conditions dans les machines à teindre, à circulation de liquide, comme la machine d'Obermayer, et aussi pour la teinture des tissus qui doivent être pénétrés complètement. Pour une bonne nuance moyenne sur laine, on emploie 4 pour 100 de la matière colorante en poudre.

L'alizarine S peut être employée par le procédé du *bain unique* ; mais les couleurs obtenues, quoique résistant bien à la lumière, ne sont pas très résistantes au foulage.

### 384. — Anthrapurpurine.

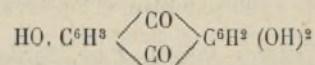


Cette matière colorante est aussi appelée isopurpurine, et est isomère de la purpurine ; elle est vendue sous les noms suivants : Alizarine SX et GD (B), alizarine RX (M), alizarine extra (By). Elle forme la plus grande partie des alizarines connues sous le nom d'alizarines jaunâtres ; elle est mélangée légèrement à l'alizarine, et préparée par fusion de l'acide anthraquinone- $\beta$ -disulfoné, avec la soude caustique. Elle est appliquée aux différentes fibres, exactement de la même manière que l'alizarine. Avec les mordants d'aluminium, elle donne une nuance écarlate rouge-jaune, et avec le fer, des tons plus gris. C'est pour cette raison qu'elle est moins employée pour les violets d'alizarine.

Avec les autres mordants, il n'y a rien de particulier à noter.

*Alizarine 2 S (B).* — C'est le sel sodé de l'acide anthrapurpurine mono-sulfoné ; il est obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'anthrapurpurine, et il est employé de plusieurs manières comme l'alizarine S.

### 385. — Flavopurpurine.



Cette matière colorante est isomère de la purpurine, et forme une partie importante de l'alizarine commerciale ; elle est vendue sous les noms suivants :

Alizarine RG et GI (B), Alizarine SDG (M).

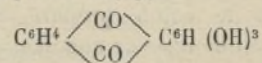
Alizarine X (By).

Elle est obtenue par fusion de l'acide anthraquinone  $\alpha$ -disulfoné, avec la soude caustique.

Elle est employée de la même manière que l'alizarine, et donne avec le mordant d'aluminium un rouge plus jaune que celui donné par l'anthrapurpurine.

*Alizarine 3 S (B).* — C'est le sel sodé de l'acide mono-sulfoné de la flavopurpurine. Il est employé de la même manière que l'alizarine S.

### 386. — Purpurine B (By).

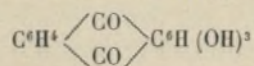


Cette matière colorante est aussi vendue comme alizarine n° 6 (M) ; elle est produite par l'oxydation de l'alizarine par le bioxyde de manganèse ou l'acide



arsénique ; mais comme elle est plus coûteuse que l'alizarine, on s'en sert beaucoup moins. Elle est employée de la même manière que l'alizarine, et donne avec le mordant d'aluminium un rouge brillant, qui résiste bien au savon, mais moins bien à la lumière que le rouge d'alizarine ; il est aussi plus sensible à l'action du chlorure stanneux, ce qui fait que l'aviage employé dans le procédé de teinture en rouge turec est supprimé. Par le fait de sa solubilité, plus grande que celle de l'alizarine, elle peut être employée avec avantage dans certains cas de la teinture de la laine.

**387. — Brun d'anthracène B (By) (M).**



Cette matière colorante, aussi appelée anthragallol, est obtenue en chauffant un mélange d'acide gallique et d'acide benzoïque, avec de l'acide sulfurique. Il est vendu sous forme de pâte brun foncé (20 pour 100), très peu soluble même dans l'eau bouillante.

Le coton est d'abord mordancé en oléate d'alumine, comme pour le rouge turec, ou en chrome, et teint en bain séparé.

Une bonne nuance moyenne est obtenue avec 20 pour 100 de la couleur en pâte.

La laine est mordancée avec le bichromate de potasse, et teinte avec addition d'acide acétique au bain. Le brun d'anthracène est une matière colorante importante pour la teinture de la laine, car il donne des bruns rouges remarquables par leur résistance à la lumière et au foulage.

Pour une bonne couleur bien fournie, on emploie 15 pour 100 pour une étoffe quelconque.

En la mélangeant avec les autres couleurs d'alizarine, on obtient une série d'excellentes nuances composées.

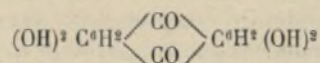
Le brun d'anthracène S W (B) est vendu en poudre ; sous cette forme, il est soluble dans l'eau, et il est employé pour la teinture de la laine.

Quand on emploie cette marque, la température du bain de teinture est portée à 60° C. en une demi-heure. A cette température, la matière colorante est lentement précipitée pendant une heure par des additions graduelles d'acide acétique, pour assurer l'égalité de la teinture. Le bain est graduellement chauffé à 100° C., et l'ébullition est maintenue pendant un certain temps.

La soie est mordancée avec l'alumine ou le chrome, et teinte en bain séparé, contenant la liqueur de sa-

von coupé et de l'acide acétique. Avec 20 pour 100, on obtient de bonnes nuances moyennes, résistant à la lumière et au savon.

**388. — Bordeaux d'alizarine B (By).**



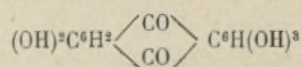
Cette matière colorante est aussi appelée quinalizarine, et est obtenue par oxydation de l'alizarine par l'acide sulfurique fumant à 180° C. ; elle est vendue sous forme de pâte brune, insoluble dans l'eau froide.

Avec le mordant d'alumine, on obtient un Bordeaux ; avec les mordants de chrome et de fer, on obtient des violets bleus et des violets noirs. Toutes ces couleurs résistent à la lumière et au savon. Les cuves en cuivre doivent être évitées. Le coton est mordancé avec l'oléate d'alumine ou avec le chrome, et teint en bain séparé. La laine est mordancée avec l'alun de chrome (12 pour 100) et l'acide oxalique (3 pour 100), ou avec le bichromate de potasse (4 pour 100), l'acide sulfurique (2 pour 100), et le tartre (3 pour 100).

La teinture se fait en bain séparé, avec ou sans addition d'acide acétique. On peut aussi employer comme mordant le fluorure de chrome (4 pour 100), avec l'acide oxalique (2 pour 100). On peut encore se servir de la méthode du bain unique.

La soie est mordancée avec l'aluminium ou le chrome, et teinte en bain séparé.

**389. — Alizarine cyanine R (By).**



Cette matière colorante est produite par l'oxydation du bordeaux d'alizarine par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique ou l'acide arsénique ; elle est vendue sous forme d'une pâte brun foncé, insoluble dans l'eau froide.

Avec les mordants d'aluminium et de chrome, elle produit des violets rouges, des bleus violets, couleurs résistant à la lumière et au savon. Comme ces matières colorantes sont sensibles à l'action des sels métalliques, il faut éviter les cuves en cuivre.

Elle est appliquée au coton et à la laine de la même manière que le bordeaux d'alizarine B

**390. — Alizarine cyanine G (By).**

Cette matière colorante s'obtient en traitant l'alizarine cyanine R au contact de l'air par l'ammoniaque ; sa composition chimique n'est pas définitive-

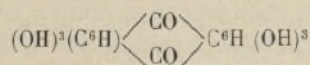


ment établie. Elle est vendue sous forme de pâte noire, insoluble dans l'eau froide.

Avec les mordants de chrome et d'aluminium, elle donne des bleus et des verts bleus, qui résistent à la lumière et au savon.

Elle est appliquée au coton, à la laine et à la soie, de la même manière que le bordeaux d'alizarine B.

391. — *Bleu d'anthracène* (B).



Cette matière colorante est produite en chauffant la di-o-nitro anthraquinone, avec l'acide sulfurique fumant.

Différentes marques (WR, WB, WG) sont vendues sous forme de pâte, mais on les vend aussi sous forme de poudres (SWR etc.), plus solubles dans l'eau. Avec les mordants de chrome et d'aluminium, les couleurs obtenues varient du violet au bleu.

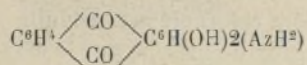
Quoique généralement employées pour la laine, ces différentes marques sont applicables à la soie et au coton.

La méthode est la même que pour le bordeaux d'alizarine B; vu leur sensibilité à l'action des sels métalliques, les récipients en cuivre doivent être rejetés. La solubilité de ces couleurs permet de les employer dans les machines à teindre.

Cette matière colorante et les deux précédentes sont remarquables par leur résistance à la lumière, au foulon et aux alcalis, mais elles ne résistent pas aussi bien aux acides que le bleu d'alizarine.

Elles remplacent parfaitement les bleus d'indigo.

392. — *Marron d'alizarine* (B).

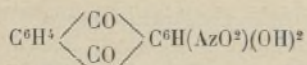


C'est une amidoalizarine obtenue par réduction de la  $\beta$  nitroalizarine.

Il est vendu sous forme de pâte brun rougeâtre foncé (20 pour 100), insoluble dans l'eau froide. Avec les mordants de chrome et d'aluminium, on obtient des nuances cramoisies et marrons.

Il est appliqué au coton, à la laine et à la soie, comme l'alizarine.

393. — *Orangé d'alizarine*.



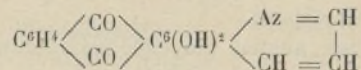
Appelé également  $\beta$  nitro-alizarine; on l'obtient par l'action de l'acide nitrique sur l'alizarine. On

le vend sous forme de pâte jaune (20 0/0), insoluble dans l'eau froide, et il est connu sous le nom d'Orangé d'alizarine A (B) (M), Alizarine OR (By), Alizarine OG (By). On le vend aussi sous forme de poudre, comme sel sodé acide, soluble dans l'eau. Avec les mordants de chrome, d'alumine et de fer, on obtient respectivement un brun rougeâtre, un orangé et un violet; toutes ces couleurs résistent bien à la lumière et au savon.

On applique cette couleur au coton, à la laine et à la soie, de la même manière que l'alizarine. La laine mordancée avec le bichromate de potasse, et teinte en orangé d'alizarine, donne un brun rouge, très analogue à celui que donne la garance, de sorte que, quand on désire des teintes composées sur mordant, on peut substituer l'orangé d'alizarine à la garance, ce que l'on pratique souvent.

Le protochlorure d'étain ne convient pas comme mordant, parce que la quantité de protochlorure que l'on emploie ordinairement (4 0/0), ne donne qu'un brun terne, la couleur orangée normale donnée par de plus petites quantités étant évidemment détruite par l'action réductrice du mordant.

394. — *Bleu d'Alizarine* (B)(M).



Appelé également Bleu d'alizarine R et GW (By); on l'obtient par l'action de la glycérine et de l'acide sulfurique sur la  $\beta$  nitro-alizarine. On peut le considérer comme la quinoléine d'alizarine, et il a, par conséquent, à la fois des propriétés basiques et acides. On le vend sous forme de pâte noir foncé, insoluble dans l'eau. Il forme avec la chaux un composé insoluble, de sorte qu'il faut éviter l'eau calcaire dans le bain de teinture, ou bien il faut la neutraliser par l'acide acétique.

On emploie ce bleu en teinture de laine et de coton, ordinairement avec un mordant de chrome, parce que ce dernier donne les couleurs les plus solides et les plus utiles. Le coton est mordancé avec le sulforicinate et le chrome, et il est teint dans un bain séparé, avec addition d'acide acétique.

La laine est mordancée avec 3 0/0 de bichromate de potasse et teinte en bain séparé, avec addition d'acide acétique. Il faut soigneusement éviter un excès de mordant, surtout pour les tons clairs, parce que le bleu d'alizarine étant très sensible à l'action oxydante, devient rapidement gris. L'emploi d'acide tartrique, simultanément avec le bichromate de potasse, ou l'emploi d'alun de chrome et d'acide oxa-



lique comme mordant fait disparaître cet inconvénient, et c'est une méthode bonne à suivre. Pour la teinture, la température doit être élevée peu à peu jusqu'à 100°, et l'on maintient l'ébullition jusqu'à ce qu'on obtienne un ton indigo brillant. Lorsque l'ébullition n'est pas suffisante, il se peut que la matière colorante ne soit fixée sur la fibre que superficiellement, et que la combinaison avec le mordant ne soit pas complète. Pour la teinte normale, il faut 20 0/0 de matière tinctoriale.

En teinture de laine, le bleu d'alizarine sert comme couleur bleue dans de très nombreux tons composés, et c'est également un substitut avantageux du bleu d'indigo, plus spécialement lorsque d'autres couleurs sont employées simultanément, pour donner le fond nécessaire à la couleur.

(A suivre)

J. J. HUMMEL.

### NOUVELLE HÉLICE TRANSPORTEUSE

Pour pommes de terre, betteraves, chaux, plâtre, phosphates.

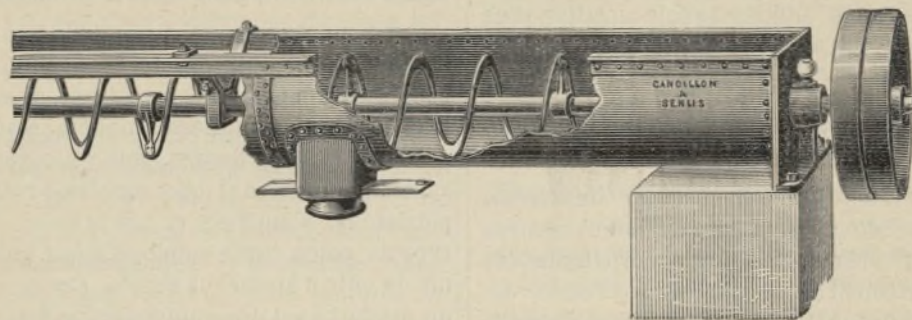
Par M. GANDILLON, ingénieur-constructeur, à Senlis.

Les anciennes vis d'Archimède, qui sont souvent employées dans les industries agricoles, ainsi que dans les fabriques d'amidon, les docks à blé, les mines d'asphalte, les fabriques de blanc de Meu-

don, les houillères, pour transporter automatiquement des matières de toutes sortes ont un effet pratique bien inférieur à l'effet théorique, par suite du frottement considérable que la surface hélicoïdale des vis exerce sur le produit transporté, et, donnent lieu à des engorgements fréquents, souvent suivis de bris et de ruptures, pour peu que le produit soit humide ou contienne des corps impropres.

Avec les nouvelles hélices transporteuses que construisent les ateliers Gandillon, et dont la gravure ci-dessous montre tous les détails, la translation de la matière, qui se trouve à l'intérieur des spires de l'hélice, est produite par le simple contact de cette matière avec celle qui est touchée par l'hélice transporteuse, et l'on comprend facilement qu'aucun engorgement ne peut se produire, car la fraction de matière qui touche l'hélice en un point donné, soulèverait la matière située en dedans des spires de l'hélice et retomberait en arrière de cette partie d'hélice, si, à un moment quelconque, la pression à l'intérieur de cette matière, devenait trop forte.

Cette qualité des nouvelles hélices transporteuses permet de les faire tourner beaucoup plus vite que les anciennes vis d'Archimède et il en résulte qu'à diamètre égal, les hélices transportent une bien plus grande quantité de matière que les vis d'Archimède, tout en exigeant moins de force motrice et



en n'étant pas sujettes aux engorgements ni aux ennuis qui en résultent. En outre, pour la même raison, les nouvelles hélices transporteuses conviennent pour beaucoup de produits humides avec lesquels il n'est pas pratique d'employer les vis d'Archimède ; par exemple, les hélices transporteuses, combinées avec des pompes à chapelet, spécialement construites pour cet usage, ont fourni une solution satisfaisante pour les manutentions de litharges de très haute densité.

### REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

#### Traitement de minerais d'étain et d'antimoine.

Ce traitement s'applique ou aux minerais proprement dits ou aux métaux bruts et permet d'en séparer aisément l'or et l'argent. Le procédé a été breveté par Clans de Chiswick. Le métal brut est immergé dans une solution de sulfure de sodium de 1,005 de densité et sert d'anode pour un courant



électrique d'environ 10 ampères par pied carré de surface d'anode, tout autre métal convenable servant de cathode. — L'étain se dissout et se dépose ensuite à la cathode. L'or, l'argent, le plomb, le cuivre, le zinc, le fer, l'antimoine restent à l'état insoluble, en partie à l'état métallique, en partie à l'état de sulfures.

Il y a un an environ j'avais fait des essais de laboratoire pour l'expérimentation d'un procédé de traitement des rognures de fer-blanc aux sulfures alcalins. Le procédé est susceptible de fonctionner au moins aussi bien qu'avec la soude caustique, mais je n'ai pas encore eu l'occasion de l'expérimenter en grand. Je pense y revenir. Tout ce que je puis dire pour aujourd'hui, c'est que le procédé est plus économique qu'on ne le pense à première vue. Que faut-il en effet ? Carbonate de soude et soufre, produits assez économiques.

#### Dans tous les laitons on trouve plus ou moins de plomb.

Dans la suite du mémoire de *Edwin S. Sperry*, sur les laitons, publié par *Industries and Iron*, nous remarquons le passage suivant.

A l'heure actuelle tous les laitons renferment plus ou moins de plomb depuis la faible proportion de celui contenu dans les cartouches jusqu'à la proportion de celui des vis, et du laiton employé en horlogerie. Et pourquoi ? Parce que pratiquement le zinc commercial renferme toujours un peu de plomb. Il est aussi difficile d'avoir un laiton sans trace de plomb, qu'un acier sans trace de phosphore.

#### Préparation du tétraiodoéthylène ou diiodoforme.

Biltz donne dans les *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft* la préparation d'un corps proposé pour remplacer l'iodoforme, corps ayant des propriétés nettement antiseptiques sans l'odeur désagréable du dernier. Le diiodoforme est en aiguilles jaunes non volatiles, fondant à 187°. On dissout à chaud 50 gr. d'iode dans une solution saturée d'iodure de potassium ; après refroidissement à 0° on y ajoute avec précaution du carbure de calcium grossièrement pulvérisé, en ayant soin d'agiter. Il y a formation d'iodure de carbone et d'iodure de calcium.

#### Lait condensé à la glycérine.

Le procédé de conservation du lait breveté en Angleterre par Murray (n° 10.873) consiste à chauf-

fer le lait à proximité du point d'ébullition à l'additionner d'environ 1/2 kgr. à 1 kgr., 50 de glycérine en solution dans 5 kgr. d'eau, puis à concentrer le tout dans le vide à 1/4 — 1/5 du volume primitif.

#### Le cuir artificiel.

Les inventeurs qui produisent périodiquement des substituts du cuir ne semblent guère avoir réussi jusqu'à présent au point de vue de la qualité de leur produit qui est incapable de servir à la confection des chaussures. Toutes les semaines on peut voir un procédé quelconque breveté dans les divers pays civilisés. J'en ai expérimenté plusieurs : c'est du carton-cuir et non du cuir.

Tout en reconnaissant que c'est un peu un contresens de chercher à faire un produit qui ne peut pas être meilleur que le produit naturel, je me suis occupé de la question au point de vue d'une économie possible. Pendant des mois, avec la collaboration d'un de mes frères, ancien élève de l'Ecole de Tissage de Mulhouse, nous avons fait des essais au laboratoire du Génie Militaire de Boulogne-sur-Mer, essais non officiels, on m'en croira sans peine. Le produit obtenu n'a pas précisément la souplesse du cuir, mais on peut y arriver par tâtonnements en y introduisant une faible proportion de matière grasse. Certes, je ne vais pas décrire en détails notre recette qui nous a coûté temps et argent, mais voici le principe.

Nous imprégnons un *coton cardé* de fabrication spéciale d'une solution dosée de colle brute, puis sous pression nous y introduisons une autre solution dosée d'une matière tannante. Nous digérons pendant quelques heures, puis y ajoutons quelques substances donnant une souplesse relative, nous pétrissons, chauffons et comprimons. Suivant le type du coton cardé employé, nous pouvons obtenir du cuir d'épaisseur variée. Certes ce n'est pas un produit dont dès aujourd'hui je ferai faire quelques chaussures de luxe, mais on peut y arriver.

Je regrette que ma composition comprenne de la colle, matière animale, autrement on pourrait l'offrir aux « végétariens » qui aimeraient bien porter des chaussures, sans avoir à tuer les animaux.

#### Teinture pour les cheveux et pour les fourrures.

Voici une mixture que je ne recommande pas précisément à ceux qui peuvent s'en passer. Elle a



été brevetée en Angleterre par Kellogg de New-York (n° 14.831).

Elle se compose en principe de deux solutions que l'on fait agir séparément, l'une étant une solution faiblement ammoniacale d'azotate de nickel, l'autre une solution de pyrogallol.

#### Le raffinage du nickel en Amérique.

La *Zeitschrift für Elektrochemie* traite la question du traitement actuel des minerais de nickel en Amérique. Ulke parle en particulier des minerais de nickel, cuivre du Canada à teneur de 20-25 0/0 de cuivre, 18-23 0/0 de nickel, 25-35 0/0 de fer, 20-30 0/0 de soufre. L'auteur décrit en détail les méthodes qui diffèrent suivant qu'il s'agit d'obtenir un alliage de nickel-cuivre ou d'obtenir les métaux à l'état de pureté.

Dans le premier cas la matte est concentrée au Bessemer et la matte enrichie qui en résulte est grillée, puis réduite.

Pour obtenir le nickel pur, la matte brute est fondue avec du sel brut et du coke. Il y a formation de sulfure de sodium qui ramasse ensuite pas mal de fer et de cuivre. Le sulfure de sodium se forme aux dépens du soufre du nickel. Bien entendu l'opération ne s'effectue pas en une seule phase, pour avoir le nickel pur on répète à plusieurs reprises avec variantes.

En lisant les détails de ces opérations modernes, je me suis dit combien elles diffèrent de celles enseignées, il y a quelques années encore, dans les grandes Ecoles de Paris.

#### Composition imperméable.

Le brevet américain n° 587.096 pris par Arthur Kennedy de Burlington concerne une composition imperméable. C'est en principe un mélange de lanoline et d'une dissolution de nitrocellulose dans l'acétone, l'alcool méthylique ou la benzine. Avec 100 p. de nitrocellulose pour 55 p. de lanoline on obtient une matière très plastique bien entendu après l'évaporation du dissolvant.

#### Traitement des boues aurifères au cyanure très dilué avec oxydation simultanée.

Nature, de Londres, parle, d'après les *Proceedings of the Chemical and Metallurgical Society of South-Africa* du mois de juillet, du traitement des boues aurifères formant les résidus du bocardage des minerais. Tout récemment encore on abandonnait le traitement de ces boues qui formaient jusqu'à 30 0/0 de la quantité primitive et

qui, en théorie, représentaient une valeur de 25 fr. par tonne.

Quelques établissements de l'Afrique du Sud ont inauguré depuis un an environ un traitement qui consiste à agglomérer ces boues et à les précipiter de l'eau dans laquelle elles sont en suspension par l'addition d'eau de chaux ou de lait de chaux. Le produit est ensuite épuisé avec une solution très diluée de cyanure de potassium à 0,01 0/0 ou même à moins. On agite mécaniquement, on laisse déposer, puis on décante la solution dont on sépare l'or électrolytiquement par le procédé Siemens-Halske.

A l'établissement de *Crown Reef Works* les frais de traitement par tonne reviennent à un peu moins de 5 fr., le bénéfice net est de 12 fr. 50 par tonne et de 12 fr. 50 par jour.

Quand toutefois ces boues renferment du sulfure et de l'hydrate de fer finement divisés, la dissolution de l'or dans le cyanure est excessivement difficile, le sulfure et l'hydrate de fer absorbant tout l'hydrate de fer disponible.

W. Caldecott a montré comme quoi on peut surmonter cette difficulté en fournissant artificiellement de l'oxygène, soit par des jets d'air qui ont l'avantage d'agiter en même temps, soit par des oxydants tels que le permanganate de potasse. Et chose assez curieuse ces oxydants, en particulier l'air, ne détruisent pas suffisamment le cyanure pour que son action dissolvante soit empêchée. Avec des solutions renfermant de 0,005 à 0,008 0/0 de cyanure on peut faire agir des oxydants, sans que le cyanure soit réellement oxydé.

#### Composition explosive.

Un brevet allemand pris par Geserich de Rotterdam se rapporte à des explosifs. Pour être à même de gélatiniser à basse température le collodion, le produit est manipulé avec un mélange de m-dinitrobenzol et de nitronéaphtaline fusible au-dessous de 480. On évite ainsi tout danger dans la préparation de l'explosif. Voir le brevet n° 93.228.

#### Composition pour masse isolante.

19 p. de résine dammar, 5 p. d'asphalte sont dissoutes dans 20 p. de térébenthine. La solution est concentrée et envoyée à une température de 20 à 25°; ensuite on y introduit à une température comprise entre 80-100° 28 p. de graphite, 28 p. de Kaolin et 21 p. de térébenthine. Au moment de s'en servir comme enduit, on y ajoute de la benzine. Cette



composition a été brevetée en Allemagne par Jansen de Bruxelles.

#### Procédé Siemens et Halske pour le traitement des minerais de zinc.

*Industries and Iron* parle du traitement électrolytique des minerais de zinc par le procédé Siemens et Halske.

La blende est traitée au chlore jusqu'à chloruration complète, le produit est traité à l'eau et la solution est électrolysée. Le chlore mis en liberté dans l'électrolyse est utilisé pour le traitement du minerai.

Toutefois vu le prix de l'énergie électrique, l'électrolyse n'est pas poussée jusqu'à décomposition complète de tous les chlorures. On s'arrange de façon à avoir un excès de chlore dans la solution, par addition de chlorure de sodium et la solution renfermant les chlorures non décomposés est utilisée pour le lessivage d'autres minerais.

#### Au sujet de l'action de l'acide azotique sur l'aluminium.

Nous trouvons également dans *Industries and Iron* un article de Stillmann relatif à la différence de l'action de l'acide azotique sur l'aluminium suivant la nature de ce dernier. Ce sujet a été étudié par de nombreux auteurs mais les résultats donnés se contredisent parfois.

En somme, les essais montrent que l'aluminium en feuilles ou à l'état de tournures se dissout aisément dans l'acide azotique, à chaud ou à froid, mais que si l'aluminium est en plaques la solution est considérablement retardée, même à chaud, et qu'elle est quasi nulle à froid.

Les essais ont été effectués avec un acide azotique à 1,15 de densité.

#### L'acide carbonique dans l'air de Sheffield.

Les *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft* renferment un travail de Carleton Williams sur les teneurs de l'atmosphère en acide carbonique. Ce dernier a été dosé par une variante de la méthode de Petten Kofler. L'auteur a étudié plus spécialement l'air de la ville de Sheffield et en particulier du centre de la ville. La teneur moyenne en acide carbonique est de 3,9 parties pour 10.000 p. d'air, les extrêmes ayant été 6,22 et 2,80 pour un ensemble de 22 dosages.

La neige et le brouillard augmentent sensiblement la proportion, mais la pluie la diminue.

#### Aluminium pour la réduction des sels de platine.

Willy décrit dans *Journal of the American Chemical Society* un procédé dû à Mac Elroy ayant pour but de récupérer le platine des résidus de chloroplatinate de potasse et consistant dans l'emploi de l'aluminium. On ne voit pas trop quel avantage particulier il peut y avoir.

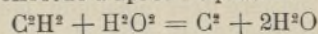
#### Le bois en Espagne.

*Journal of the Society of Arts* fait ressortir les grandes ressources de l'Espagne au point de vue de la fertilité et surtout de l'abondance des bois les plus variés. Et malgré cela, on y importe au-delà de 30 millions de francs en bois. L'industrie chimique tirant grand parti du chêne, on le cultive dans un grand nombre de provinces. Et l'industrie des parfums naturels pourrait rivaliser avec succès avec celle de la France méridionale par la culture rationnelle de l'oranger, du citronnier, etc. Cette question commence à attirer l'attention publique en Espagne.

On a remarqué que la France a développé avec succès la culture de l'eucalyptus et l'on commence à imiter. Ce joli pays d'Espagne pourrait, sans réel surmenage, être bien plus riche.

#### Graphite par l'oxydation de l'acétylène à l'eau oxygénée

Un brevet réellement intéressant est celui pris par un Allemand, Bergmann (brevet anglais n° 23957), pour la production de graphite par l'oxydation de l'acétylène au moyen de l'eau oxygénée. Les deux substances sont chauffées en un autoclave à 150° et à 5 atmosphères de pression. Bergmann se sert également de carbure de calcium au contact de l'eau et oxyde dans les mêmes conditions avec la seule différence d'un traitement final à l'acide chlorhydrique dilué pour séparer l'hydrate de chaux du graphite formé. La transformation en graphite s'effectue d'après l'équation :



#### L'industrie allemande au Japon

*Industries and Iron* mentionne la construction d'une importante fonderie et aciérie à Javatamura près Kinsobin au Japon. Cette construction est poussée activement par une maison allemande d'Oberhausen. Quant au directeur de l'établissement, c'est un Japonais, Haja Rava, qui a passé une bonne partie de sa vie en Allemagne. Ce n'est pas d'aujourd'hui que les Japonais ont des sympathies en Allemagne. Il y a une dizaine d'années, étant



étudiant en pharmacie en Alsace, nous avons comme président d'honneur de notre association un Japonais, étudiant de l'université de Strasbourg.

Seulement il n'est pas impossible que ces sympathies changent, vu les appétits des puissances en Chine.

#### Huiles minérales iodées

Le brevet anglais 5256 concerne le procédé Lake pour la dissolution de l'iode dans les huiles minérales. Ce procédé consiste essentiellement à chauffer et à agiter les huiles avec de la potasse caustique à 30/0 dans un courant d'oxygène et sous pression. En vue de prévenir l'épaississement qui pourrait se produire après l'opération on y ajoute 2 0/0 d'alcool.

Ce procédé permettrait de dissoudre jusqu'à 6 0/0 d'iode dans les huiles minérales.

Le produit obtenu est préconisé comme excellent substitut de l'huile de foie de morue.

EUG. ACKERMANN.

### REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

#### Etat chimique dans les fontes et aciers des éléments autres que le carbone.

Cette détermination est très ardue et en bien des cas encore pleine d'incertitudes. Il faut en effet considérer qu'on se trouve toujours en présence d'un énorme excès du métal fer, pour de petites quantités ou même des traces d'autres métaux ou de métalloïdes. Il faut en effet distinguer si tel élément par exemple est dissous mécaniquement ou combiné au fer et dans ce dernier cas la formule du composé qu'il forme. L'influence des causes extérieures dans cet état chimique des corps en présence est considérable, et il faut distinguer les cas de trempe, de refroidissement lent, de recuit, de fusion à telle ou telle température ou dans telles ou telles conditions, ainsi que l'influence de certains éléments un excès sur d'autres en plus petite quantité ; en un mot une foule de circonstances.

MM. Carnot et Goutal ont trouvé dans les fontes riches en silicium et dans les ferrociliciums, un composé  $\text{FeSi}$  fortement magnétique, ainsi que d'autres siliciures de fer moins riches en silicium. S'il y a une forte proportion de manganèse, un ou des siliciures doubles de fer et de manganèse peuvent exister.

Le soufre forme exclusivement dans les fontes du sulfure  $\text{FeS}$ , et éventuellement du sulfure de manganèse. Le cas peut se présenter que le manga-

nèse soit entièrement contenu sous forme de sulfure et de siliciure.

Le phosphore se trouve toujours à l'état  $\text{Fe}^3\text{Ph}$ , assez facile à isoler de la masse métallique. Dans le cas de présence du manganèse, celui-ci peut exister à l'état de phosphure. Le congénère du phosphore, l'arsenic, s'en distingue essentiellement dans ce cas particulier en ce qu'il est à l'état libre, physiquement dissous dans la masse du métal.

Aussi il n'est pas étonnant après cette constatation que le phosphore et l'arsenic pourtant si voisins jouent dans les aciers un rôle absolument différent. Comme l'arsenic, le cuivre, le nickel, le titane, le manganèse paraissent exister à l'état libre et simplement dissous dans les *aciers* (sauf les combinaisons du manganèse déjà signalées).

Le chrome existe à l'état de combinaison complexe avec le fer et le carbone.

Le tungstène et le molybdène se combinant toujours sous forme de  $\text{Fe}^3\text{Tu}$  ou  $\text{Fe}^3\text{Mo}$ , et, à ce propos, il est intéressant de remarquer que ces deux derniers éléments quoique généralement considérés comme des métaux se comportant à l'égard du fer comme les métalloïdes tandis que, réciproquement l'arsenic considéré comme un métalloïde se comportent comme les métaux (nickel, cuivre, titane, manganèse.)

#### Sur l'aluminium

Une revue américaine relate les essais effectués par le Pr W. F. Durand, sur un alliage d'aluminium possédant de remarquables propriétés. Il se compose de 2/3 d'aluminium pour 1/3 de zinc. Sa densité est voisine de 3,3, — il fond au rouge sombre, très facilement vers 375 à 424° C. Sa fluidité est très grande et il se prête extrêmement bien au coulage. Il sort des moules parfaitement propre, ne brûle pas le sable et s'introduit dans les détails même les plus délicats. Il pourrait donc remplacer le bronze hormis pour la couleur qui est chez lui blanc brillant. Il a sur lui l'avantage d'être plus facile à travailler et de ne pas encrasser les limes, mais il est plus cassant. Son prix à volume égal est à peu près celui du bronze.

Des barrettes de ce métal comparées à de la bonne fonte, aux essais de traction, de flexion et d'élasticité ont présenté les mêmes qualités de résistance jointes à une plus grande élasticité.

Un autre journal signale un procédé de nettoyage de l'aluminium pour le préparer à recevoir différents placages métalliques, cuivre, argent, or, etc.

Pour cela il suffit de plonger le métal dans un



bain composé d'acide nitrique dilué de 3 fois son poids d'eau et d'acide fluorhydrique commercial dans la proportion de 5 à 100/0. Après le décapage l'aluminium est lavé à l'eau chaude, puis froide, puis séché dans de la sciure chaude, il est alors parfaitement propre, et prêt à recevoir le placage qu'on désire lui appliquer.

#### Présence de fer métallique dans la soude à l'ammoniaque.

On sait que la soude à l'ammoniaque est fort employée dans l'industrie du verre blanc de belle qualité à raison de sa grande pureté. Malgré cette pureté qui dans ce cas particulier avait été constatée à plusieurs reprises, une grande verrerie ne pouvait jamais obtenir que du verre imparfaitement blanc, par suite de la présence d'un peu de fer restée inexplicable. Après s'être convaincu que c'était bien la soude qui renfermait le fer incriminé, et néanmoins n'en trouvant pas à l'analyse, le fabricant eut l'idée de traiter 100 k. de soude par de forts aimants. Il constata alors la présence de très petites particules ferrugineuses dont le poids était voisin de 0 gr. 231 par 100 kg, en moyenne, ce qui donne un pourcentage infinitésimale : 0,000,231. Ce fer provenait des appareils de fabrications et des concasseurs employés aux usines à soude.

#### Nouveau procédé d'extraction de l'antimoine des minerais d'or.

Ce nouveau procédé employé à Melbourne consiste à traiter en vase clos le minerai pulvérisé par de l'acide chlorhydrique concentré. L'hydrogène sulfuré est recueilli dans un récipient d'eau placé au-dessus de la cuve. On décante ensuite la solution d'antimoine sous forme de chlorure, et le minerai résiduaire est traité pour l'or à la façon ordinaire.

La solution de chlorure d'antimoine est électrolysée, l'antimoine se sépare et le chlore se rend dans la solution d'hydrogène sulfuré, qu'il décompose en redonnant de l'acide chlorhydrique et du chlorure de soufre qui se précipite. Ainsi se trouve régénéré l'acide chlorhydrique qui rentre en fabrication.

### BIBLIOGRAPHIE

**Guide pratique pour l'analyse des urines**, par G. MERCIER (2<sup>e</sup> édition). — Ce livre qui s'adresse aux étudiants, aux médecins et surtout aux pharmaciens, a été si favorablement accueilli, que les éditeurs, MM. J. B. Baillière et fils, ont dû publier une nouvelle édition, qui a été revue et augmentée par l'auteur.

Le dosage de l'acide urique, à l'état d'urate d'argent, la description de nouveaux uréomètres, la différenciation de la protopeptone, la recherche de la bile, le dosage de l'azote total, des matières ternaires, un aperçu sur les principaux rapports d'échanges, mettent cette seconde édition au courant des progrès réalisés dans la chimie urologique et en font un guide complet et réellement pratique qui sera utile à lire, pour ceux qui s'occupent de l'analyse des urines et des sédiments urinaires.

F. J.

#### Revue générale des sciences pures et appliquées.

— No 2. — Le problème de la transmission de l'énergie à distance par les milieux naturels, par M. Lucien Poincaré. — L'Asie centrale et ses relations commerciales avec la Chine, l'Inde et la Russie, par M. Ch.-E. Bonicq. — La transformation directe de la chaleur en travail mécanique, par M. Marcel Deprez. — Revue annuelle de médecine, par M. le Dr A. Letienne, etc.

**Science pour tous.** — No 138. — Comment on ruine un pays, par M. E. Gautier. — Les poissons marcheurs ; Le réveilleur de la vie. — Les murs de Lutèce. — Une découverte archéologique, par M. A. Salmon. — Exploration souterraines : A travers les Cévennes et les Causses, par M. Armand Viré. — Les vieilles horloges, par M. L. P. Clerc. — Les explosions de grisou : *L'aven Armand*, procédés préventifs, par M. A. Peres. — Le Havre, par M. Emile Gautier. — Les Causses souterraines du Quercy, par M. Henri Estienne, etc.

**Revue scientifique.** — No 6. — Les sociétés indigènes et le problème de la colonisation, par M. Louis Vignon. — La loi psycho-physique, d'après M. Ch. Henry, par M. Cassant. — Les nouveaux champs d'or de l'Alaska, par M. R. de Batz, etc.

### BREVETS D'INVENTION

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

269 945 — 24 août 1895. — **Strecker.** — **Procédé de fabrication de sels insolubles ou difficilement solubles au moyen d'anodes métalliques par l'électrolyse de solutions aqueuses contenant chacune deux sels.**

Ce procédé a en vue de régler les rapports des sels de façon à réduire au minimum la dépense d'énergie. A cet effet, on dissout par l'électrolyse, à l'aide d'un premier sel, les métaux qui forment les anodes et on précipite, dans le même récipient, les métaux dissous, sous forme de sels insolubles ou difficilement solubles et à l'état finement divisé, et cela d'une manière permanente et directe. Cette précipitation est opérée par un deuxième sel dont la partie composante, qui entre dans le sel insoluble, est amenée constamment en quantité nouvelle à l'électrolyte. Le mélange des sels est réglé de façon que l'électrolyte n'exige qu'une dépense d'énergie relativement faible.

On emploie des électrolytes dans lesquels deux sels



sont dissous constamment dans un rapport respectif tel que la quantité de sel, dont l'anion détermine la dissolution du métal de l'anode, s'approche aussi près qu'il est possible pratiquement du maximum de conductibilité de sa solution, tandis que la quantité du second sel, dont l'union provoque la précipitation du métal dissous s'approche, de la même manière, du minimum de son équivalent électrochimique par rapport à la densité du courant.

Ainsi, s'il s'agissait de la fabrication de la céruse, on prendrait un récipient de 60 litres, renfermant une solution de 7 0/0 de chlorate de soude et de 0,011 0/0 de carbonate de soude.

10 anodes de 11 cathodes ayant une surface d'environ 20,30 cm<sup>2</sup> sont suspendues dans le bain à un intervalle de 15 cm.

L'addition de sel de précipitation est déterminée dans les conditions indiquées. Pendant l'électrolyse, on injecte avec précaution de l'acide carbonique dans le liquide, au moyen de tubes injecteurs très fins, en matière isolante, dans le but de provoquer une bonne circulation du liquide et de produire le renouvellement du sel de précipitation à une densité de courant de 0,3 ampère par dm<sup>2</sup> d'anode, la tension est alors d'environ 1,25 à 1,3 volt à une température de 15 à 17 degrés.

Les méthodes de travail de précipitation de ce genre de sels insolubles, ou difficilement solubles, doivent, en dehors des prescriptions voulues, remplir les conditions ordinaires de ce genre de fabrication chimique.

**269 931 — 25 août 1897. — Strecker. — Procédé de fabrication d'oxydules et d'oxydes ou d'hydroxydules et d'hydroxydes par l'électrolyse.**

Les sels alcalins subissent, pendant l'électrolyse, une division en ions acides et en hydrate alcalin.

Lorsqu'une division de cette nature est opérée entre les électrodes métalliques, dont l'anode peut former avec une combinaison facilement soluble, le métal, dissous de l'anode, est précipité dans l'appareil électrolyseur, directement à l'état d'oxydule ou d'hydroxydule, d'oxyde ou d'hydroxyde, sous l'action de l'hydrate alcalin formé à la cathode, cet hydrate alcalin revenant alors dans son rapport primitif avec l'ion acide.

C'est sur cette observation qu'est basé le procédé de fabrication des combinaisons oxygénées suivantes :

- 1<sup>o</sup> Hydroxyde de zinc ;
- 2<sup>o</sup> Hydroxydule d'étain ;
- 3<sup>o</sup> Hydroxydule de fer ;
- 4<sup>o</sup> Oxydule de cuivre ;
- 5<sup>o</sup> Hydroxydule de nickel ;
- 6<sup>o</sup> Hydroxydule de cobalt ;
- 7<sup>o</sup> Hydroxydule de bismuth ;
- 8<sup>o</sup> Hydroxyde d'antimoine ;
- 9<sup>o</sup> Hydroxyde de cadmium ;
- 10<sup>o</sup> Hydroxyde de cuivre ;
- 11<sup>o</sup> Oxyde de cuivre ;
- 12<sup>o</sup> Hydroxyde de fer ;

13<sup>o</sup> Oxyde d'argent ;

14<sup>o</sup> Hydroxyde de plomb.

Comme électrolyte, on peut employer, de préférence, des solutions aqueuses de chlorure de sodium, de chlorate de soude et de sulfate de soude dans la concentration d'une bonne conductibilité.

On peut aussi employer d'autres sels, mais leur application ne présente pas d'avantages marqués, sauf dans certains cas spéciaux. L'électrolyte est maintenu, de préférence, en mouvement constant.

**269 940 — 25 août 1897. — Schneider. — Procédé de fabrication d'une nouvelle diamidobase et de nouvelles matières colorantes polyazoïques dérivant de cette base et teignant directement le coton.**

Dans une solution de 11 kg. de résorcine et de 43 kg. de carbonate de soude dans 2000 litres d'eau, on fait couler, à environ 10°C., en un mince filet, une solution obtenue de 28 kg. de nitraniline diazotée et diluée à 1800 litres. La matière disazoïque se précipite à l'état finement divisé. Après avoir agité une demi-heure, on fait monter lentement la température à 80-90°C., et l'on filtre ensuite. La dinitrodiphényldisazorésorcine, ainsi obtenue, peut être réduite directement, à l'état humide, sans qu'on ait besoin de la sécher. Dans ce but, elle est délayée d'autant d'eau qu'on obtienne une pâte mince (pour 40 kg. : environ 800 litres), puis chauffée à 50°C. et additionnée ensuite, en agitant bien, de 250 litres d'une solution à 42 0/0 de bisulfite de soude cristallisé. La réduction commence de suite ; la température s'élève et l'on maintient ensuite à 65-70°C., jusqu'à ce que tout soit entré en solution. Après l'avoir porté à un volume trois fois plus grand, on ajoute 90 kg. de chlorure d'ammonium dissous dans peu d'eau, ce qui fait que la base se précipite. Elle est ensuite filtrée, lavée et séchée.

La diamidodiphényldisazorésorcine forme une poudre d'un brillant métallique ; elle est presque insoluble à l'eau, facilement soluble dans de l'acide chlorhydrique dilué et, de cette solution, le chlorhydrate est précipité par de l'acide chlorhydrique concentré. Ladite base se dissout également dans des alcalis caustiques.

Comme la benzidine, la nouvelle base se laisse diazoter et transformer en un corps tétrazoïque qui se combine avec 2 molécules d'un corps approprié en formant ainsi des matières colorantes polyazoïques. Ces matières colorantes possèdent une grande affinité pour la fibre végétale et présentent une grande résistance au savon et à la lumière. La combinaison tétrazoïque et la para-diamidophényldisazorésorcine, qui est bien soluble, réagit facilement ; elle se combine aisément et complètement avec les composants usuels des matières azoïques et cela avec 2 ou avec 1 molécule. Dans ce dernier cas, on obtient de précieux produits intermédiaires.

Les combinaisons peuvent se faire dans une solution faible d'acide acétique ou en solution alcaline. Contrairement aux couleurs obtenues avec les bases dérivant du



diphényle en solution acide, qui sont plus rouges que celles obtenues en solution alcaline, les couleurs préparées de notre nouvelle base de résorcine, en solution acide, sont d'une nuance plus verte que celles obtenues en solution alcaline.

En employant les acides naphтол et amidonaphтол-sulfoniques, on obtient des colorants d'une très grande force tinctoriale: pour la plupart, des nuances bleues à bleu-noir et qui se distinguent, dans beaucoup de cas, par une nuance verdâtre prononcée. Les produits intermédiaires s'obtiennent mieux en solution d'acide acétique, parce que les combinaisons tétrazoïques, c'est-à-dire les produits intermédiaires sont assez peu stables en solution alcaline. La combinaison tétrazoïque vire immédiatement au bleu; en solution alcaline, en séparant un précipité, d'une couleur bleu foncé et devenant noir ensuite; mais, en présence d'une quantité suffisante d'un composant, la combinaison tétrazoïque réagit exclusivement avec celui-ci sous forme d'un colorant.

Les colorants, obtenus avec les acides amidonaphтол-sulfoniques, en solution alcaline, peuvent être rediazotés en substance aussi bien que sur la fibre.

269 936 — 25 août 1897. — **Weiffenbach.** — **Procédé de fabrication d'un article de feu d'artifice inoffensif à pluie de feu blanche.**

On mélange:

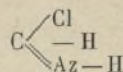
12	parties de fines limailles d'aluminium,
12	— nitrate de baryte,
12	— salpêtre,
2	— dextrine jaune,
2	— soufre,
5	— gomme arabique.

On charge à sec des tubes de papier, ou d'une autre matière convenable; ou bien, on en enduit, à l'état humide, des objets de bois, de fer, de verre, de papier, etc... auxquels on peut ajouter encore une tête de fulminate, afin de pouvoir allumer l'article de feu d'artifice, comme une allumette, en le frottant sur une surface rugueuse.

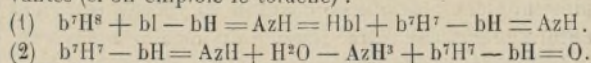
Au lieu de limailles d'aluminium, on peut aussi ajouter au sel mentionné ci-dessus d'autres limailles métalliques, telles que limailles de fer, acier, etc... ou bien de la poudre de ferro-chrome.

270 334 — 8 septembre 1897. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie.** — **Nouveau procédé pour la préparation d'aldéhydes aromatiques.**

Ce procédé consiste d'abord à traiter les hydrocarbures aromatiques, les éthers des phénols, etc..., avec de l'acide chlorhydrique et avec de l'acide cyanhydrique sec en présence de chlorure d'aluminium et à décomposer ensuite les nouveaux composés ainsi formés. Les deux acides sus-nommés se combinent dans ce procédé et agissent alors comme le chlorure de l'acide imidoformique de la formule suivante:



La réaction a lieu probablement selon les équations suivantes (si on emploie le toluène):



L'imide du benzaldéhyde (la benzaldimide), inconnue jusqu'à présent, se forme pendant la première phase et se trouve transformée en benzaldéhyde qui donne de l'ammoniaque, pendant la deuxième.

EXEMPLE. — Dans un mélange de 10 kg. d'anisol et de 10 kg. de chlorure d'aluminium, on fait passer, à une température de 30-40°, un courant d'acide cyanhydrique sec et un courant d'acide chlorhydrique sec. Après quelques heures, la masse rouge-brunâtre est versée sur de la glace et additionnée d'une solution d'acide chlorhydrique concentré. Alors, on distille l'aldéhyde et l'anisol, inattaqué par un courant de vapeur d'eau, et on sépare l'aldéhyde par du bisulfite de soude, de la manière connue.

Le point d'ébullition de l'aldéhyde, ainsi obtenue, est situé vers 248°; il représente l'anisuldéhyde.

On arrive à des résultats analogues, en employant, au lieu de l'acide cyanhydrique libre, le produit d'addition obtenu par la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'acide cyanhydrique, ou, si on l'additionne graduellement d'un sel approprié de l'acide cyanhydrique le mélange d'éther de phénol avec du chlorure d'aluminium employé dans l'exemple, en y faisant passer, en même temps, un courant continu d'acide chlorhydrique.

270 324 — 8 septembre 1897. — **Schuh.** — **Procédé pour la fabrication à froid de savon d'œuf.**

Dans le mélange de graisse et de lessive, on ajoute directement, avant la saponification, jusqu'à 25 0/0 en poids de blanc d'œuf. Mais, pour empêcher, dans cette phase, une formation prématurée d'albuminate alcalin, on traite le blanc d'œuf, avant de l'ajouter, avec une solution convenablement concentrée de formaline qui paralyse la gélatinisation du blanc d'œuf par l'action de la lessive et empêche son élimination, pendant la saponification.

Comme la formaline possède la propriété d'être gazeuse, même à la température ordinaire, elle s'élimine rapidement du savon par volatilisation, de sorte que le savon renferme le blanc d'œuf avec ses propriétés naturelles et, notamment, se trouve capable de lier les alcalis caustiques, qui se dégagent, à l'usage du savon, et de les transformer en albuminate d'alcali inoffensif.

En dehors de cet avantage cosmétique extrêmement important de neutralisation absolue, le savon, fabriqué d'après ce procédé, gagne encore (grâce aux propriétés inhérentes au blanc d'œuf naturel) considérablement en faculté dissolvante, de sorte que l'usage le plus fréquent, non seulement n'est pas nuisible à la peau, mais, au contraire, exerce constamment une action cosmétique favorable sur celle-ci.



270 097 — 1<sup>er</sup> septembre 1897. — **Adrien Drevet.** — **Nouveau bitume et asphalte métalliques coulés, imperméables.**

L'invention consiste dans l'introduction soit d'une ou plusieurs toiles métalliques, soit de fils métalliques, soit encore de copeaux métalliques, galvanisés ou non :

1<sup>o</sup> Dans les divers genres d'application d'asphalte coulé, additionné ou non de gravier, de sable ou d'un minerai quelconque ;

2<sup>o</sup> Dans les diverses applications de bitumes dits « *factices* » c'est-à-dire non composés d'asphalte, mais de sable, gravier, chaux, brai ou goudron de gaz, bitumes proprement dits de toute provenance, goudrons de schistes, en un mot, des bitumes de toutes compositions et provenances.

Cette nouvelle introduction d'un des corps métalliques énumérés a pour but de donner aux asphaltes de la résistance, d'empêcher, ou tout au moins, d'atténuer, dans une notable proportion, les fendillements constatés jusqu'ici et, par là même, de les rendre imperméables et, enfin, de permettre une réduction en épaisseur, tout en leur donnant autant de résistance.

Cette introduction se fera, d'une façon variable, suivant la nature et l'épaisseur demandées à ces asphaltes et bitumes, et aussi, selon les applications auxquelles ils sont destinés.

270 147 — 2 septembre 1897. — **Charles de La Roche.** — **Procédé d'épuration des térébenthines, en particulier de celle dite de « Bordeaux ».**

Les deux éléments nuisibles dans la gomme de Bordeaux sont : 1<sup>o</sup> les parties aqueuses ; 2<sup>o</sup> l'huile de résine.

Dans une grande cuve, ou dans un autoclave, utilisée pour la fonte de la gomme et chauffée à feu nu, on met 500 à 600 kg. de térébenthine de Bordeaux, que l'on additionne, au besoin, de 10, 15 ou 20 0/0 d'essence de térébenthine, suivant le degré de concentration que l'on désire obtenir. Le tout est porté le plus rapidement possible à l'ébullition et, à partir de ce moment, on ajoute, par petites portions, en saupoudrant à la surface du liquide, 8 à 10 0/0 d'argile smectique ou de terre à pipe. L'argile s'empare petit à petit de toute la partie aqueuse et d'une grande proportion d'huile de résine ; au fur et à mesure que la liqueur continue à bouillir, on la voit s'éclaircir pour devenir enfin absolument limpide. A ce moment, on arrête le feu en renversant le foyer, et on laisse refroidir très lentement de façon à obtenir une clarification complète par suite du dépôt des matières argileuses, plus denses que la liqueur proprement dite.

De façon à éviter trop de pertes d'essence par évaporation, on recouvre la cuve, si on n'emploie pas d'autoclave, d'un couvercle de forme définie, muni d'ajutages qui conduisent l'essence condensée dans un récipient placé à proximité, où elle est recueillie pour servir aux opérations successives.

Lorsque la liqueur, que j'appellerai « *la Gemmeline* »,

est complètement refroidie, on décante la partie liquide et le dépôt argileux est jeté sur un tamis où l'argile seule reste combinée avec l'eau et l'huile de résine.

Dans cet état, la térébenthine épurée peut servir à la fabrication de tous les vernis et leur apporter les qualités d'éclat, de limpidité et de siccité que possède à un si haut degré la gomme de Bordeaux.

270 259 — 7 septembre 1897. — **Gustave Lévinstein.** — **Procédé de tannage par l'aldéhyde formique.**

Par l'emploi de l'aldéhyde formique, le tannage au tonneau devient d'une économie notable et ne présente plus aucun des inconvénients que l'on pouvait reprocher justement à cette manière de faire.

L'aldéhyde formique liquide est facilement soluble dans l'eau. Les peaux sont préparées à la manière ordinaire et séjournent pendant 6 à 12 heures dans un bain d'eau auquel on ajoute par peau, suivant la qualité et le poids, de 10 à 200 grammes d'aldéhyde formique. Les peaux sont alors envoyées directement dans les bains de tannage. On peut également ajouter directement l'aldéhyde formique aux bains de tannage.

270 434 — 13 septembre 1897. — **Stocker, Meissner et Zander.** — **Procédé pour la fabrication d'une substance inattaquable par les intempéries et incombustible.**

La fabrication de cette substance se fait de la manière suivante :

Trois parties de potasse caustique sont dissoutes dans 20 parties de lessive de soude ou de potasse ; dans cette solution, on ajoute 10 parties de terre réfractaire et on abandonne le mélange pendant environ 3 heures, jusqu'à ce qu'une dissolution partielle se soit produite. Alors, on ajoute dans la solution 2 parties de magnésie carbonatée, 2 parties de terre de potier et 6 parties de poudre ou de fibres d'amiant. Enfin, on ajoute encore la substance colorante, selon la couleur que l'on désire donner à la plaque terminée. Pour cela, on emploie de l'argile siliceuse et de la glycérine fondues ensemble pour l'obtention d'une couleur verte ; du noir de ciment pour obtenir une couleur noire ; de l'émeri pour obtenir une couleur rouge, etc... Par des mélanges convenables, on peut obtenir les couleurs les plus diverses.

La substance, ainsi obtenue, est agitée avec 5 parties d'huile de glands de terre et broyée dans un moulin à couleurs.

Quand elle est broyée, on l'emploie comme badigeon pour les toits, les murs, les cartons, etc... En chauffant cette couleur jusqu'à l'ébullition, avec une addition de 10 parties d'huile de glands de terre et 5 parties d'acide chlorhydrique, on obtient une substance pour imprégner les toiles de tentes, toiles à voiles, etc... Pour la préparation de masse isolante, capable de se substituer au caoutchouc durci, on opère de la même façon, à cette seule différence près que l'on ajoute de la poudre ou de la fibre d'amiant et 2 parties de colle de poisson. Ensuite, la masse est cou



lée dans des moules, soumise à un échauffement assez fort et séchée, durant 2 ou 3 heures dans une étuve.

On obtient des plaques de forme voulue par la pression hydraulique ; on y amène d'abord de la vapeur à 100-120° et, quand elle a produit son effet, on introduit un liquide refroidisseur qui donne aux plaques la consistance et la forme voulues.

270 463 — 14 septembre 1897. — **Société dite : Plodex limited.** — Perfectionnements apportés à la fabrication des explosifs.

Les résidus, ou parties, qui restent après l'extraction de la farine, contiennent de l'eau, de la pelure et une matière fibreuse ou cellulaire (il s'agit de farine de pommes de terre), tels qu'ils se trouvent généralement, c'est-à-dire à l'état de pulpe ; ils contiennent environ 85 0/0 d'eau, 5 0/0 de pelure, 10 0/0 de matière cellulaire ou fibreuse. Cette dernière matière est celle que l'on utilise.

Le résidu est mélangé avec une grande quantité d'eau froide ; on agite convenablement afin d'obtenir une masse plastique ou pulpeuse ; on tamise, puis on lave ensuite la masse dans le but de chasser la boue et les produits de décomposition qui ont pu se former.

On peut traiter immédiatement ce produit avec de l'acide sulfurique dilué, de préférence très chaud, en vue d'enlever l'empois ainsi que certaines autres matières qui peuvent se trouver dans la masse, à l'exception toutefois de la matière fibreuse ou cellulosique ; car, c'est cette dernière qu'il faut conserver et utiliser.

La masse est ensuite blanchie, puis séchée en l'étalant sur des claies peu profondes dans une chambre chauffée. On la réduit par mouture, à l'état de poudre impalpable ; on lave alors à l'eau la partie solide, puis on la déshydrate, la sèche et la réduit à nouveau à l'état de poudre impalpable.

Le produit séché est ensuite nitrifié, par exemple à l'aide de l'acide sulfurique concentré, mélangé en proportions convenables à l'acide nitrique, de densité et de force convenables ; on laisse les matières digérer ou se combiner pendant une période de temps suffisante, par exemple 48 heures ; après quoi, on sépare les matières solides du liquide et on les purifie dans le but d'éliminer toute trace d'acide.

Cette matière explosive peut être combinée ou mélangée, dans toutes proportions convenables, à des agents oxydants appropriés, tels que les nitrates de potassium, d'ammonium, de baryum, de strontium ou de lithium, ou avec de la nitroglycérine et avec un agent lubrifiant ou modérateur, avec ou sans addition d'une faible proportion de fulmicoton.

La matière explosive et ses mélanges peuvent ensuite être traités par un dissolvant approprié et comprimés en blocs, feuilles, cordes ou grains, ou amenés sous toute autre forme désirée pour l'emploi ; ou bien, si on le veut, la matière explosive et ses mélanges peuvent être comprimés et amenés à l'état définitif sans l'emploi d'un dissolvant, la nature particulière de la cellulose lui permettant

d'être comprimée directement à l'état solide en la prenant à l'état de poudre.

270 382 — 10 septembre 1897. — **Lothammer.** — Traitement du pétrole et de ses homologues en vue de leur solidification, de leur liquéfaction après solidification et de la séparation de leurs éléments constitutifs.

On prépare d'abord une décoction de bois de Panama, en le faisant bouillir à l'air libre ou en vase clos, à feu nu ou au bain-marie, jusqu'à ce qu'on se trouve en présence d'une lessive d'environ 10 à 15 degrés. Cette lessive est destinée à jouer le rôle de saponifiant vis-à-vis du pétrole. Elle est ensuite mélangée au pétrole ou à l'huile dans la proportion de 1 pour cent ; le tout est malaxé ou brassé convenablement, à la température ambiante, jusqu'à l'obtention d'une masse gélatineuse.

Sous cette forme qu'il conserve jusqu'à une température de 60°C., le pétrole et les huiles minérales sont plus transportables ; de plus, l'évaporation est réduite à néant.

Pour l'emploi de cette matière solidifiée, il suffit de la mettre en présence, à la température ambiante, d'un métal quelconque brut ou poli, de préférence du fer ou de l'acier. La liquéfaction, qui résulte de ce contact, se produit sur environ deux millimètres d'épaisseur et se continue ainsi jusqu'à l'épuisement total de la masse.

Au lieu d'employer directement le pétrole ou les huiles minérales solidifiées, on peut en séparer les deux éléments fondamentaux dont l'un d'eux n'est inflammable qu'à une très haute température.

A cet effet, on enflamme, par un moyen quelconque, la masse solide disposée sur une plaque métallique en dos d'âne, ou sur une couche plus ou moins épaisse de sable.

Pendant la combustion, l'élément, qui n'est inflammable qu'à une très haute température, se sépare de la masse pour être recueilli dans un récipient spécial.

Le même résultat est obtenu en introduisant, en un point quelconque de la masse solidifiée, soit une plaque métallique chauffée au rouge foncé, soit un foyer alimenté par des combustibles sans flamme et en communication avec l'extérieur pour l'admission de l'agent comburant et l'écoulement des produits de la combustion, soit un foyer chauffé à l'aide d'un courant électrique. Dans tous les cas, l'huile, ou élément inflammable, est recueillie comme ci-dessus et peut être employée en chimie générale, tandis que les vapeurs, ou gaz dégagés, sont recueillies dans des vases où elles sont convenablement condensées pour être utilisées extérieurement.

270 578 — 18 septembre 1897. — **Paul Claes.** — Production industrielle de gaz carbonique et emploi de ce gaz à l'alimentation et à la fabrication de l'acide carbonique liquide.

On introduit de la craie finement moulue, tenue en suspension dans de l'eau chaude, dans un générateur ; on y laisse couler régulièrement un filet d'acide sulfurique or-



dinaire et le dégagement se fait instantanément, cessant aussitôt après décomposition du calcaire.

L'opération terminée, on lâche la masse fluide dans des cuves et on renouvelle l'opération dans le même générateur. Deux générateurs accouplés rendent l'opération continue. La matière épuisée, devenue du sulfate de calcium précipité chimiquement, impalpable, est lavée méthodiquement, pressée, séchée et moulue. Elle constitue une poudre de valeur plus grande, dans certaines contrées, que le prix des matières premières employées.

L'acide peut aussi provenir de la fabrication des phosphates ; dans ce cas, l'opération se fait en vase clos de façon à recueillir le gaz sans qu'il puisse se mélanger à l'air. Actuellement, cette opération se fait à l'air libre.

On peut encore aspirer le gaz des sources chargées d'acide carbonique : le tuyau d'aspiration de la pompe à gaz plonge profondément dans la source ; il débouche dans une cloche qui forme solution de continuité. La pompe faisant le vide dans la partie supérieure de la cloche, l'eau se précipite et est répartie de façon que l'action de la pompe à vide se fasse sentir sur toutes les particules de l'eau qu'elle épuise de son acide carbonique.

L'eau épuisée s'écoule alors au moyen d'un siphon hydraulique, ou au moyen d'une pompe spéciale, suivant la nature des eaux et la disposition des lieux.

270 610 — 20 septembre 1897. — **Albert Reyckler.** — **Procédé de préparation de dérivés sulfonés de camphre.**

Ce procédé consiste à attaquer le camphre par de l'acide sulfurique, dissous dans de l'anhydride acétique, ou par de l'anhydride sulfurique, dissous dans de l'acide acétique.

On obtient alors deux acides camphre-sulfonés :  $C^{10}H^{16}O_2OHSO^3H$  dont l'un se sépare directement à l'état cristallin, tandis que l'autre se laisse extraire du mélange à l'état amorphe.

Ces deux acides sont isomères.

270 682 — 23 septembre 1897. — **Moïse.** — **Perfectionnements à la fabrication des sels ammoniacaux.**

Ce procédé a pour but la fabrication des sels ammoniacaux, et particulièrement des nitrate et chlorhydrate d'ammoniaque. On les obtient au moyen d'une double décomposition entre le carbonate d'ammoniaque et un sel de chaux ou de baryte, le carbonate d'ammoniaque étant formé simultanément à la réaction dans le mélange par un courant d'acide carbonique arrivant dans le milieu ammoniacal.

L'acide carbonique est obtenu à l'aide d'un four de sucrerie, ou d'un fourneau à coke, d'évaporation ou autre.

Au moyen des appareils, minutieusement décrits par l'auteur, on peut obtenir, du même coup, des sels ammoniacaux purs (chlorhydrate et nitrate d'ammoniaque), exempts de sels de fer et de plomb.

270 647 — 24 septembre 1897. — **De Luque.** — **Procédé de traitement des vins au moyen des aldéhydes vîniques.**

L'auteur a soumis une certaine quantité de vins malades à l'alcoolisation et autres traitements et une autre quantité de ces mêmes vins au traitement avec diverses doses d'aldéhydes ; il a remarqué avec surprise que les vins de bon cru alcoolisés se sont éclaircis et qu'ils sont devenus de qualité inférieure et que quelques-uns se sont altérés plus tard, tandis que les mêmes vins traités aux aldéhydes se sont tous améliorés, ont augmenté de bouquet, se sont éclaircis et, enfin, se sont parfaitement conservés.

Parmi les différentes sortes d'aldéhydes qui existent dans les vins, et sans lesquels ceux-ci n'ont pas de bouquet et ne sont pas susceptibles de se conserver, on remarque l'aldéhyde éthylique, propylique, butylique, l'acétal, l'acétone et, enfin, l'aldéhyde formique ou méthylique ; les aldéhydes, qui donnent les meilleurs résultats, sont les aldéhydes éthylique et formique. Cette dernière agit comme antiseptique sur le ferment *saccharomyces ellipsoïdeus*, cause du trouble des vins ; c'est un anti-ferment spécial pour éviter le développement du *mycoderma aceti* ; c'est aussi un coagulateur énergique des substances pectiques.

On peut employer l'aldéhyde éthylique à la dose de 10 à 30 grammes par hectolitre de vin et l'aldéhyde formique à la dose de 3 à 10 grammes.

L'ivresse causée par du vin contenant des aldéhydes n'est que passagère et ne laisse aucune trace dans l'organisme ; car, les aldéhydes sont complètement inoffensives.

269 943 — 25 août 1897. — **Société Heinrich Gerhke et Cie.** — Joint étanche automatique des plaques de tôle dans les appareils à filtre pour eau et autres liquides semblables.

269 911 — 24 août 1897. — **Société Jean Rod Geygy et Cie.** — Procédé pour la préparation d'acides aldéhydonaftolsulfoniques et aldéhydonaftolcarboxyliques et sulfocarboxyliques et de matières colorantes bleues dérivées.

206 564 — 23 août 1897. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 23 juin 1890, pour procédé de fabrication de nouveaux dérivés de l'alizarine et de ses analogies.

266 999 — 21 août 1897. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 mai 1897, pour procédé pour la préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène.

267 407 — 24 août 1897. — **Street.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 27 mai 1897, pour perfectionnements apportés aux explosifs.

270 004 — 28 août 1897. — **Bolder.** — Colle de caséine liquide et son procédé de fabrication.



- 270 083 — 31 août 1897. — De Geyter. — Réfrigérant à circulation tubulaire.
- 253 483. — 24 août 1897. — Delory. — Certificat d'addition au brevet pris, le 27 janvier 1894, pour un procédé de fabrication d'un nouveau produit, dénommé *maltose Delory*, propre à la préparation des boissons fermentées et, en particulier, des bières.
- 269 939 — 25 août 1897. — Goodfellow. — Fabrication de produits nutritifs par le traitement de la levure.
- 270 010 — 28 août 1897. — Lietz. — Nouveau procédé de conservation des matières alimentaires et autres.
- 270 055 — 30 août 1897. — Salenius. — Appareil pour la stérilisation continue du lait et d'autres liquides.
- 270 312 — 8 septembre 1897. — Buch. — Four à colonne à marche continue et sans dépense de combustible, destiné à obtenir les produits liquides provenant de la distillation du bois.
- 270 338 — 9 septembre 1897. — Sanderson. — Perfectionnements dans la fabrication de la céruse.
- 270 135 — 1<sup>er</sup> septembre 1897. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de matières colorantes noires, directes pour coton, obtenues par la fusion de dinitraniline 1.2.4 et 1.2.6 avec du soufre et des sulfures alcalins.
- 270 151 — 2 septembre 1897. — Société Jean Rod Geygy et Cie. — Procédé pour la fabrication de nouveaux colorants polyazoïques.
- 186 697 — 27 août 1897. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Certificat d'addition au brevet pris, le 31 octobre 1887, pour la préparation de nouvelles matières colorantes appartenant à la classe des métamidophénolphtaléïnes.
- 270 134 — 7 septembre 1897. — Caussin de Perceval et Woussen. — Emploi des résidus de bois de teinture carbonisés pour la filtration des alcools.
- 270 114 — 1<sup>er</sup> septembre 1897. — Bechhöffer et Griffoulière. — Procédé de conservation du lait par l'acide carbonique.
- 270 276 — 7 septembre 1897. — Société Gunzbourg et Grenouillet. — Procédé nouveau de mégissage et de conservation des peaux.
- 270 297 — 7 septembre 1897. — Sackett et Marshall. — Machine perfectionnée servant à ouvrir les peaux.
- 270 184 — 24 août 1897. — Woltereck. — Procédé pour la production de la céruse par l'électrolyse.
- 270 180 — 10 septembre 1897. — Christensen et Hamann. — Substance contenant de la théobromine et extraite des écales de cacao.
- 270 186 — 14 septembre 1897. — Reich. — Procédé de transformation des combinaisons de silice et de fluor, ou de bore et de fluor, en fluorures ou combinaisons de fluor correspondantes.
- 270 373 — 10 septembre 1897. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Procédé pour la préparation de nouvelles matières colorantes noires dérivées de la naphthazarine.
- 270 387 — 10 septembre 1897. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de nouvelles matières colorantes d'alizarine.
- 270 448 — 13 septembre 1897. — Perrin. — Procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés et autres liquides renfermant des matières organiques ou colorantes par l'hydrocarbure de zinc.
- 270 353 — 9 septembre 1897. — Lavy. — Appareil à rectifier les alcools et autres produits.
- 270 510 — 16 septembre 1897. — Barth. — Nouvel appareil de torréfaction.
- 270 415 — 11 septembre 1897. — Thérin. — Simili-cuir dit « *maroquine* », et son procédé de fabrication.
- 270 584 — 18 septembre 1897. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de matières colorantes du bleu au vert, solubles dans l'eau.
- 270 655 — 21 septembre 1897. — Strobens et Fried. — Procédé de fabrication, sans calcination, de noirs en poudre applicables comme matières colorantes.
- 270 663 — 22 septembre 1897. — Raison commerciale : Fabrique de couleurs d'aniline, ci-devant A. Gerber et Cie. — Production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant.
- 270 547 — 17 septembre 1897. — Lahr. — Tube en verre à deux chambres servant simultanément de récipient et d'agitateur.
- 270 609 — 20 septembre 1897. — Pawling et Harnischleger. — Appareil de séchage et d'évaporation pour matières semi-liquides, telles que drèches de brasseries, de distilleries, pulpes de betteraves, etc.
- 270 583 — 6 septembre 1897. — Michelarme. — Chaudière pour appareils de distillation-rectification, produisant des alcools neutres à 90° et des marcs au degré voulu d'une seule distillation par le lavage au bain-marie.
- 270 638 — 21 septembre 1897. — Miroy. — Appareil à oxyder la couleur dans les moûts blancs de vendange produits avec des raisins rouges.
- 270 687. — 23 septembre 1897. — Netchitch. — Procédé d'obtention d'un nouvel alcool pur bon goût.
- 270 702 — 27 septembre 1897. — Nouveau dispositif des toiles ou tissus servant à envelopper les lits de vendange ou de marc dans les pressoirs à vis centrale pour la fabrication des cidres, vins, etc.

#### AVIS

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

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

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