

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° 107.

TOME IX.

NOVEMBRE 1898

LA DÉCOLORATION DES VINS

Depuis que les vins blancs font prime sur le marché et sur les tables, c'est-à-dire depuis ces dernières années, et cela à cause, paraît-il, d'une impulsion venant des sommités médicales de Paris, les industriels vinicoles pour répondre à la demande et aussi pour écouler leurs vins rouges qui menacent de leur rester pour compte, se sont mis à décolorer ces derniers. C'est un procédé d'obtention de vins blancs qui en vaut un autre, pour eux, mais pour le consommateur il n'en va pas ainsi, car malheureusement, aujourd'hui, le vin blanc est moins naturel et beaucoup moins sain que la majorité des vins rouges de consommation courante. C'est ce qui a fait dire que la pratique de la vinification devient de jour en jour plus compliquée; elle nécessite, pour être comprise des connaissances chimiques de plus en plus étendues.

Indépendamment du vin blanc, de raisins blancs, il est une pratique licite qui consiste à séparer la pulpe du moût avant la fermentation. On obtient ainsi un vin très peu coloré pouvant passer comme vin blanc naturel. Le chimiste, l'hygiéniste n'ont rien à lui reprocher. En ce qui concerne la décoloration proprement dite deux méthodes sont en

usage: l'une utilise l'action physique et mécanique du noir animal; elle est, croyons nous, à la limite des opérations licites, l'autre est chimique, c'est-à-dire suspecte: elle consiste à détruire la matière colorante par un oxydant; dans ce cas on emploie des composés du manganèse, bioxyde ou permanganate. Pourquoi pas un courant de chlore! Cette pratique est jugée, au premier abord. Voyons-en pourtant les effets: un travail de M. Hugounenq signale les anomalies que l'on relève dans la composition du vin blanc obtenu au permanganate de potasse au point de vue de la somme acide-alcool, du rapport de la glycérine à l'alcool, etc., etc. Un point plus important attire l'attention: il est relatif aux cendres, dans lesquelles on retrouve une proportion d'oxyde de manganèse MnO allant jusqu'à 0 gr. 59 par litre. Le manganèse n'existe qu'à l'état de traces infinitésimales dans le vin naturel. Est-il besoin d'attirer l'attention sur les dangers de l'absorption journalière de sels de manganèse à telles doses? Un autre travail de M. Jacob, collaborateur de M. Hugounenq, nous révèle les transformations accomplies par le bioxyde de manganèse sur le vin rouge. Au bout d'une heure de contact le vin présente la teinte du rhum avec reflets noirâtres, sa saveur devient terreuse et désagréable. En combinant l'action du perman-

ganate avec le noir animal (contact du vin pendant cinq minutes avec le permanganate, agitation, addition de noir animal et filtration immédiate) on obtient un vin jaune faible, mais de coloration détestable et disparaissant rapidement pour faire place à un liquide incolore. Avec le permanganate seul, (1 gr. 60 par litre) le vin a pris une couleur mâtère foncée, mais sans reflets noirâtres et sans saveur terreuse. Il est devenu plat.

En jetant les yeux sur les tableaux publiés par M. Jacob, on peut se rendre compte des modifications qu'a subies le vin sous l'influence des trois traitements qui précèdent; dans aucun cas, le degré alcoolique n'a été influencé; dans le vin traité par le bioxyde de manganèse il y a eu diminution des sulfates (sans doute par précipitation à cause de la baryte que peut contenir le bioxyde commercial), légère diminution de l'extrait, augmentation des cendres, diminution de l'acidité totale et des acides volatils, diminution sensible de l'acide tartrique et de la crème de tartre, augmentation de la glycérine.

Dans le vin décoloré par le permanganate seul les modifications sont de même ordre, sauf pour l'acidité totale qui au lieu de diminuer a augmenté.

Enfin, dans le vin décoloré par le mélange de permanganate et de noir, les modifications sont plus accusées. La crème de tartre a totalement disparu et la proportion de glycérine s'est encore accrue. Cette augmentation de glycérine n'est qu'apparente, mais l'hygiène n'y gagne rien, car au lieu de glycérine, c'est de l'acide formique qui prend naissance. Seulement il passe avec la glycérine dans le dosage de ce corps, par suite de la défectuosité de la méthode.

Nous arrivons à la décoloration par les procédés mécaniques et notamment par le noir animal. Citons en passant l'opération du collage qui peut amener une diminution sensible dans l'intensité de la couleur. Julia de Fontenelle, dans *Journal de Pharmacie et de Chimie T. XI*, cite les poireaux, échalottes, oignons, ail, moutarde comme pouvant décolorer le moût en le clarifiant. Henry (id. T. XI) a constaté que le sulfate de quinine, au contact du tannin des vins, précipite la couleur sans communiquer d'amertume; mais ce ne sont là que des moyens très imparfaits et nos falsificateurs n'en sont plus là depuis bien longtemps. Ce sont surtout les charbons qui sont employés pour la décoloration des vins. Les charbons végétaux réduits en poudre fine et obtenus avec des bois ten-

dres (fusains, peuplier) ne cèdent aucun principe nuisible au vin mais, en même temps que la couleur ils lui enlèvent une partie des éthers volatils, d'où perte du bouquet. Une partie de ce charbon décoloré douze parties de vin. Si le contact dure plus de deux jours, et même fréquemment pour un temps moindre, le vin se perd.

Le plus employé pour les vins est le charbon animal. Il renferme 10 à 12 0/0 de charbon et d'azote et 90 à 88 0/0 de phosphate et carbonate de chaux; en outre toujours des sulfures, quelquefois des cyanures et quelques sels solubles. Employé tel que, il agit sur l'acidité naturelle du vin qu'il sature en dégagant de l'acide carbonique et sulfhydrique et en formant du tartrate de chaux. Le vin devient inbuvable. On purifie le noir en l'épuisant préalablement avec de l'acide chlorhydrique puis à l'eau pure jusqu'à neutralité. Un litre de vin rouge est décoloré entièrement par 45 gr. de ce noir. Sa saveur et son odeur ne sont pas altérées, si l'on en croit ceux qui utilisent volontiers cette propriété du noir.

L'opération de la décoloration par le charbon est, nous le répétons, à la limite des opérations licites. Les auteurs s'accordent à la considérer comme telle, mais il n'en est pas moins vrai que dans bien des cas elle permet d'utiliser des vins tournés, moisissés ou altérés, autrement dit invendables.

Terminons ces notes en rappelant qu'on peut reconnaître à l'analyse les vins décolorés, d'une part à l'examen des cendres qui renferment du manganèse si c'est le permanganate qui a été employé, d'autre part, si c'est le noir animal, par la réaction suivante, qui a été indiquée récemment par A. Bimm: on utilise comme réactif une solution de 10 centigrammes de diphénylamine dans 100 cc. d'acide sulfurique au 1/4, portée ensuite à 500 avec de l'acide à 66° B. On prend 2 cc. de ce réactif qui est limpide et incolore, et on les place dans une capsule d'assez petit diamètre pour former une couche de 4 à 5 mm. d'épaisseur. On ajoute ensuite 6 gouttes de vin qu'on fait couler le long des parois de façon qu'il s'étende à la périphérie. On constate alors aux points de contact du vin avec le réactif une auréole bleue très nette.

M. Bimm a constaté que cette réaction se produit avec les vins dont on peut raviver la couleur rouge par l'acide chlorhydrique et ceux qui ne se colorent pas aux acides minéraux. Mais en opérant sur des vins blancs authentiques la coloration bleue n'est jamais apparue.

FABRICATION DU CELLULOÏDE

Résumé d'une conférence faite à l'association des élèves de M. Fremy, par M. Aimond.

Le cellulose découvert en 1865, a commencé à être préparé industriellement en Amérique vers 1869. En France, c'est en 1876 qu'elle s'est fondée, à Stains la première fabrique de cellulose. On compte actuellement en France trois fabriques de cellulose et une quatrième sera prochainement en activité. Cette fabrication a pris une très grande importance. Les principaux débouchés du cellulose sont : le linge américain, la tabletterie, pour la confection des peignes, brosses, étuis épingles, les imitations d'ivoire, d'agate de corail ; l'industrie des bicyclettes l'utilise pour poignées de guidon, garde-crottes ; enfin récemment, le cellulose a trouvé un nouveau débouché important dans la confection : des ballons colorés, transparents, pour illuminations, etc.

Le cellulose a une densité de 1.375, la dureté du bois et l'élasticité de l'ivoire ; il est mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur. Ductile et malléable à chaud, il se ramolir vers 90 degrés et peut alors être moulé par pression. A 120° il se décompose et s'enflamme à 140°.

Inattaquable par l'eau, il se dissout à chaud dans la soude et peut être précipité de sa solution alcaline par addition d'acide acétique. Il est soluble dans l'acétone, le mélange alcool-éther, et en forte proportion dans l'alcool camphré. Le toluène et le benzol dissolvent le camphre du cellulose ; ces dissolvants sont employés pour doser le camphre dans le cellulose.

Le cellulose n'est pas explosif ; il ne détonne ni par le choc ni par la capsule de fulminate.

Lorsque le cellulose a été préparé avec de la pyroxiline mal lavée, elle retient des traces d'acide sulfurique, elle jaunit, devient opaque et se décompose graduellement.

Le cellulose est constitué par de la cellulose binitrée et du camphre ; en moyenne 1 partie de camphre pour 3 parties de pyroxiline.

Pour la préparation de la cellulose nitrée on emploie le papier dit à cigarettes et quelquefois du coton cardé, que l'on traite dans des bacs en verre à 25° C pendant 15 à 20 minutes suivant l'épaisseur du papier, par un mélange d'acide sulfurique et nitrique ; on facilite la nitration en divisant la masse à l'aide d'une raquette en cuivre rouge. La pyroxiline est alors retirée avec un rateau, puis plongée

dans des bacs de lavages, garnis de cellulose où elle est lavée à grande eau pendant 24 heures. Lorsque le lavage est achevé, elle est broyée dans une pile à papier et déchiquetée en petits fragments, de façon à former une sorte de pulpe, qui est conduite par une pompe dans les cuves à blanchiment, où elle est traitée par le permanganate de potasse, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfureux.

La pulpe blanchie est alors mise à égoutter dans des bacs perforés, puis soumise à l'essorage dans des paniers perforés ; elle ne retient plus alors qu'environ 4 0/0 d'eau, et forme des mottes solides que l'on divise dans des moulins broyeurs.

Pour dessécher la pyroxiline, on la comprime à 150 k. à la presse hydraulique, dans des toiles sèches que l'on renouvelle à chaque pression, jusqu'à 14 et 15 fois.

La pyroxiline, ainsi desséchée se présente sous forme de galettes que l'on divise en fragments de 4 à 5 centimètres ; à cet état elle renferme 11,11 pour cent d'azote ; elle est soluble dans l'alcool méthylique, l'acétone, l'acide formique, l'alcool camphré, le mélange alcool-éther, l'acétale d'amyle et dans certaines solutions alcooliques de corps de la série aromatique.

La pyroxiline sèche et concassée est placée dans des boîtes fermées où elle est traitée par l'alcool camphré. Au bout de 24 heures on retire une sorte de pain de nougat que l'on débite à l'aide de couteaux et que l'on lamine entre des cylindres chauffés. On obtient ainsi une masse consistante, sous forme de feuilles de 10 à 12 millièmes d'épaisseur, criblées de petites bulles. Pour faire disparaître les bulles, il est nécessaire de comprimer le cellulose : à cet effet les feuilles laminées sont placées les unes sur les autres dans une boîte chauffée à 80 degrés et comprimées à la presse hydraulique de 150 kg. pendant 5 à 6 heures. On refroidit la boîte et on en retire un bloc prismatique blanc, homogène de cellulose, que l'on divise mécaniquement.

Pour chasser complètement l'alcool, le cellulose est desséché à 40 degrés pendant 3 à 30 jours, suivant l'épaisseur des morceaux. Par suite de ce séchage les planches sortent déformées des étuves, on les redresse en les plongeant dans l'eau chaude, puis en les passant à la presse hydraulique ; les feuilles sont alors prêtes à être livrées au commerce.

Si l'on veut obtenir du cellulose coloré, la matière colorante, ordinairement couleur d'aniline,

est introduite pendant la dissolution dans les bacs à alcool camphré.

Le linge américain est constitué par de la toile revêtue sur ses deux faces d'une feuille très mince de celluloïde additionné d'oxyde de zinc et d'huile de ricin (ajoutés lors du traitement par l'alcool camphré) que l'on comprime à chaud, sous la presse hydraulique.

On a cherché à rendre le celluloïde moins inflammable en le dénitrant au moyen de réducteurs; comme le celluloïde est imperméable aux liquides le procédé ne donne de résultats appréciables que pour les feuilles très minces de celluloïde; appliqué à des masses plus épaisses la dénitrification ne se produit qu'à la surface.

Le viscose, qu'on obtient en traitant la cellulose par la soude, puis par le sulfure de carbone, permettra sans doute de préparer un celluloïde moins dangereux au point de vue de l'inflammabilité. MM. Cross et Bewans en traitant ce viscose par le chlorure d'acétyle ont obtenu en effet un produit de substitution, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloroforme, qui paraît pouvoir être substitué à la cellulose binitrée, dans la fabrication du celluloïde.

FERDINAND JEAN

FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DU VINAIGRE

I. Généralités

L'acide acétique, principe actif du vinaigre, est un hydrate de carbone qui a pour formule $C^2H^4O^2$. Il possède les propriétés d'un acide, c'est-à-dire qu'il peut se combiner aux bases pour former des sels, un atome d'hydrogène étant remplacé par un atome d'un métal monovalent ou deux atomes d'un métal bivalent. L'acide acétique peut donc s'écrire $C^2H^3O^2H$, et les acétates $C^2H^3O^2M$ (M = métal).

L'acide acétique anhydre est un liquide incolore, très mobile et très réfringent, d'odeur fort vive et caractéristique. Son poids spécifique est égal à 1.073, son point d'ébullition est $+137^{\circ}5$ c.

L'acide acétique monohydraté, ou acide acétique cristallisable, est un liquide également incolore. Au-dessous de $+17^{\circ}$ c. il se solidifie en belles lames transparentes et très brillantes. Sa densité à l'état solide est de 1.080 à 0° ; à l'état liquide, à

$+18^{\circ}$ c. elle est de 1.063. Le point d'ébullition est à $+118^{\circ}$ c. La vapeur d'acide acétique est inflammable.

L'acide acétique monohydraté possède une odeur vive et suffocante. Il se mêle à l'eau en toutes proportions en présentant un phénomène remarquable qui est d'augmenter de densité au fur et à mesure qu'on lui ajoute de l'eau jusqu'à une certaine limite, passé laquelle son poids spécifique diminue: à son maximum de concentration, son poids spécifique est de 1.063. Il contient alors 14,78 0/0 d'eau, c'est le monohydrate pur; au maximum de poids spécifique 1,0748, il en renferme environ 39 0/0. Cette propriété rend impossible le dosage même approximatif à l'aide de l'aréomètre.

L'acide acétique est miscible à l'alcool. C'est un dissolvant du phosphore, de certaines résines, du camphre, de la nitro-cellulose, de certaines essences, etc.

L'acide acétique passe à la distillation sans éprouver aucune altération. A une chaleur rouge il ne se décompose que partiellement et assez difficilement.

Le mélange d'alcool et d'acide acétique se comporte d'une manière curieuse: 4 parties d'alcool et 1 d'acide cristallisable ne rougissent pas la teinture bleue de tournesol, et même ne décomposent pas les solutions saturées de carbonates alcalins.

L'acide acétique cristallisable n'attaque pas le carbonate de chaux; mais si l'on y ajoute de l'eau, il se forme de l'acétate et l'acide carbonique est mis en liberté.

Le chlore attaque l'acide acétique à la lumière directe en donnant divers produits. A la lumière diffuse l'action est très lente; elle n'a pas lieu dans l'obscurité.

Certains métaux peuvent décomposer l'acide acétique en mettant de l'hydrogène en liberté et donnant naissance à des acétates correspondants.

L'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'acide acétique sans réaction. En chauffant plusieurs jours, de l'acide sulfacétique prend naissance, mais l'eau détruit cette combinaison.

L'acide nitrique est sans action appréciable sur l'acide acétique. L'acide périodique qui est un oxydant très énergique, l'attaque en produisant de l'acide carbonique et de l'acide formique.

Voilà pour les propriétés de l'acide acétique; le vinaigre n'est autre chose que de l'acide acétique plus ou moins dilué d'eau et associé de par son origine qui est l'acétification du vin, à certains

principes qui préexistaient dans le vin, qui l'aromatisent et lui donnent cette saveur agréable que l'on recherche chez ce condiment.

La découverte du vinaigre remonte à la plus haute antiquité, c'est sans doute le premier acide qui ait été connu. Elle dut nécessairement accompagner la découverte du vin, car on sait qu'abandonné à l'air le vin se transforme spontanément en vinaigre. La nature fit ainsi tous les frais de sa découverte et la nouvelle liqueur obtenue ne dut pas tarder à voir ses propriétés spéciales d'odeur et de sapidité appliquées à l'économie domestique. Ce n'est que plus tard que le vinaigre fut appliqué aux arts et à l'industrie.

Origines chimiques de l'acide acétique

Un grand nombre de réactions donnent naissance à l'acide acétique ; en outre, il existe assez fréquemment tout formé, en petite proportion il est vrai, dans beaucoup de végétaux, notamment dans les graines qui germent. On le retrouve encore dans la sueur et dans une foule de sécrétions, mais si cela vaut d'être mentionné, c'est néanmoins dénué de tout intérêt pratique.

Lorsque l'on chauffe le bois en vase clos, les substances organiques fort complexes dont il est formé se décomposent pour donner naissance à une série de produits moins complexes, parmi lesquels figurent surtout l'acide acétique qui prend alors le nom d'*acide pyroligneux*, puis des goudrons, de l'ammoniaque, des gaz combustibles, etc.

L'acide acétique est un terme constant des décompositions pyrogénées. Il n'y a donc pas à s'étonner de le rencontrer presque toujours en plus ou moins grande quantité dans les décompositions par la chaleur de presque tous les corps organiques. On trouve dans les écrits de Glauber la découverte par lui de l'acide acétique dans les produits de la distillation du bois, mais les données de ce chimiste furent perdues pour la science, comme d'ailleurs bien des découvertes qui existent pour ainsi dire à l'état latent dans les écrits de quelques anciens philosophes et chimistes, parmi une foule d'erreurs il est vrai, et qui ressuscitent parfois de l'oubli où les siècles les avait plongées.

Aussi, les données de Glauber non seulement ne reçurent aucune application mais encore elles furent perdues pour la science ; et il fallut que trois siècles après, en Bourgogne, un autre les redécouvrit et les appliquât à la préparation du vinaigre de bois, industrie aujourd'hui si florissante.

L'acide acétique se rencontrera également toujours dans la décomposition des divers acides organiques non pas seulement par la chaleur, mais par l'action de petits organismes que l'on nomme *ferments*, c'est ainsi qu'il se trouvera nécessairement dans les produits de la fermentation des acides citrique et tartrique, et autres, dans les solutions desquels les ferments se développent si facilement. Pour la même raison il prendra naissance dans les décompositions spontanées que l'on désigne sous le nom de *putréfactions*. De même la fermentation qui donne naissance à l'alcool et aux liqueurs spiritueuses s'accompagne toujours de la production d'une petite quantité d'acide acétique.

En ce qui concerne les corps dont l'état physique, état solide ou siccité, ou la présence naturelle d'antiseptiques s'opposent formellement à l'action des ferments, comme par exemple le sucre, les gommés, la cellulose, le chauffage en vase clos en séparera toujours de l'acide acétique.

L'acide acétique prend également naissance dans un grand nombre de cas à la faveur de phénomènes d'oxydation. C'est ainsi que, si l'on fait agir certains corps fortement oxydants, comme les acides nitrique, chromique, permanganique et quelques autres corps sur les matières organiques, il apparaît toujours en petite proportion dans les produits résultant de cette action.

Les alcalis caustiques, tels que la potasse, la soude, la chaux produisent aussi très fréquemment de l'acide acétique en agissant sur les matières organiques. Il en va ainsi, lorsque l'on chauffe du sucre, des gommés, ou de la cellulose, du coton par exemple avec de la lessive de potasse concentrée.

On voit d'après cela que les circonstances qui donnent naissance à l'acide acétique sont très multiples et en même temps très variées, et que rien n'est plus facile que d'extraire l'acide acétique d'un grand nombre de corps organiques.

Mais voici encore un nouveau mode de génération : Si l'on humecte d'alcool fort de la *mousse de platine* et qu'on expose largement ce mélange à l'air, il se produit un léger dégagement de chaleur et en même temps une proportion importante d'acide acétique. Il y a eu oxydation dans ce phénomène, pas autre chose, et c'est la mousse de platine qui par ses propriétés spéciales de condenser l'oxygène de l'air dans ses pores a provoqué cette oxydation. Si simple et si séduisant que

puisse paraître ce procédé de préparation, il n'est pas applicable en grand pour diverses raisons. De même, malgré les très nombreuses circonstances donnant naissance à l'acide acétique, toutes égales devant le chimiste, l'industrie n'en retient que deux, auxquelles elle s'adresse pour la préparation des énormes quantités de ce corps dont elle a besoin : 1° *La transformation de l'alcool par oxydation*; 2° *La distillation sèche du bois*.

La transformation de l'alcool par oxydation peut se faire directement par fixation de l'oxygène de l'air sur l'alcool en présence de la mousse de platine mais à l'ordinaire elle s'effectue tout naturellement par un phénomène auquel on a donné le nom de *fermentation acétique*.

Fermentation acétique

La fermentation acétique procède d'un phénomène identique à celui qui dans l'action de la mousse de platine donne naissance à l'acide acétique : là, la mousse de platine par sa porosité condense l'oxygène et le fixe sur l'alcool : il y a oxydation; dans la fermentation acétique, un être microscopique, le *ferment acétique* se comporte exactement de même, prenant l'oxygène à l'air pour le fixer sur l'alcool, en un mot servant uniquement d'intermédiaire. Pasteur dans ses savants travaux a apporté la lumière dans la théorie de la fermentation acétique qui jusqu'à lui avait été l'occasion de bien des opinions diverses. Il a découvert que l'action est due uniquement à la présence du *mycoderma aceti*. Voici quelques unes des expériences dont il rendit compte devant la Société chimique de Paris.

A la surface d'un liquide organique quelconque, mais nutritif, c'est-à-dire dans le cas spécial renfermant essentiellement des phosphates et des substances albuminoïdes, il fait développer un mycoderma jusqu'à ce que toute la surface du liquide en soit recouverte. Puis à l'aide d'un siphon il décante tout le liquide qui a donné naissance à la plante, en prenant des précautions de manière que le voile de la mucorée ne soit pas déchiré et ne tombe pas en lambeaux au fond du vase, condition d'ailleurs très facile à remplir. On remplace alors le liquide par de l'alcool pur étendu d'eau à 10° centésimaux. On fait arriver ce nouveau liquide par le bas, le mycoderma difficilement mouillé à cause de ses principes gras, se soulève et recouvre la surface de la solution alcoolique. La petite plante se trouve alors dans des

conditions exceptionnelles, sa vie est très gênée, pour ne pas dire rendue impossible parce qu'elle n'a plus pour aliments que les principes qu'elle peut trouver dans sa propre substance. Or l'expérience démontre que la plante dans ces circonstances anormales d'existence, met immédiatement en réaction l'oxygène de l'air et l'alcool du liquide, réaction dont le résultat est la formation d'acide acétique. L'*acétification* commence sur-le-champ et se poursuit ensuite avec une grande activité. Après quelques jours, l'action de la plante se ralentit, mais elle est loin d'être épuisée, elle est seulement gênée par l'acidité sans cesse croissante du liquide; si l'on remplace la liqueur par de nouvel alcool étendu, l'acétification reprend vigoureusement sur ce deuxième liquide et on peut ainsi faire une suite illimitée d'opérations pendant des mois entiers. D'autre part, lorsque l'acétification s'arrête dans une liqueur déjà acétique, elle peut continuer si cette liqueur venait à être introduite dans une mucorée qui n'a pas encore agi.

Pendant tout ce travail, la plante éprouve des modifications profondes, sans pourtant augmenter de poids. Tout au contraire, elle subit une sorte de combustion qui dissout ses matériaux, de telle sorte que le liquide devient peu à peu apte à nourrir la plante. Il peut arriver à un certain moment des phénomènes entièrement différents, au moins en apparence : en effet, l'acide acétique à son tour peut disparaître avec une grande rapidité, en quelques jours toute l'acidité disparaît pour faire place à une neutralité parfaite et le liquide devient propre en conséquence à donner naissance à des infusoires divers, et par suite à une altération putride s'il est dans les conditions requises.

Cette seconde partie des phénomènes observés par M. Pasteur peut se produire lorsque l'on fait développer des mycodermes sur des liquides alcooliques qui renferment des aliments propres à la nourriture de la plante, tels que le vin, la bière, les liquides fermentés en général, à moins que par des circonstances fortuites ou déterminées par l'opérateur, la plante ne soit placée dans des conditions analogues à celles où elle se trouve dans la première partie de l'opération.

En résumé, l'agent de transformation est l'oxygène de l'air; l'agent qui sert d'intermédiaire est un *végétal cryptogamique* du genre mycoderma. Lorsque la plante est en pleine vie et dans des conditions normales de santé et d'alimentation elle ne donne pas lieu à une fermentation effective

d'acide acétique, c'est même le contraire qui a lieu car dans lesdites conditions, elle détruit l'acide acétique ainsi que l'alcool. Mais au contraire, si on lui mesure ses aliments ou si on la gêne par une cause quelconque dans son développement et sa vie normale, le mycoderma transforme l'alcool en acide acétique.

L'influence de la porosité ou de la non porosité du mycoderma, sur la fermentation acétique, n'existe pas. Pasteur le démontra en faisant couler le long d'une corde de l'alcool étendu d'eau. Les gouttes qui tombent à l'extrémité de la corde ne renferment pas trace d'acide acétique quelle que soit d'ailleurs la lenteur de l'écoulement (Pasteur a été jusqu'à 1 goutte par 3 minutes) et quelle que soit la nature de la corde. Mais si on répète cet essai avec la même corde préalablement trempée dans un liquide à la surface duquel se trouve une pellicule de mycoderme, l'alcool qui s'écoule lentement au contact de l'atmosphère se charge rapidement d'acide acétique.

La conclusion à déduire de cette expérience c'est que dans le procédé des vinaigriers allemands, les copeaux de hêtre dont il est fait usage sont sans action, en tant que transformation. Ils agissent cependant en permettant l'accès de l'air en vastes nappes et en servant de support à la plante.

Voilà donc en résumé les deux procédés mis en œuvre pratiquement pour la préparation de l'acide acétique et du vinaigre : *La distillation sèche*, c'est-à-dire en vase clos de certaines matières organiques, spécialement les bois, et *la fermentation acétique de l'alcool*.

(A suivre).

CONGRÈS DE CHIMIE DE VIENNE

Glaçures cristallines pour la porcelaine.

Par M. A. Clément de Copenhague.

Les glaçures connues sous le nom de *mates* peuvent être très belles lorsque leur aspect mat est le résultat de la présence dans la glaçure d'assez gros cristaux. Mais ce n'est pas le cas qui se présente habituellement pour les glaçures au Feldspath. Il est, au contraire, remarquable combien les silicates des métaux alcalino-terreux cristallisent facilement par fusion, et il est très facile d'obtenir ces corps cristallisés en les fondant au

creuset ; on a ainsi la synthèse des silicates minéraux naturels, pyroxènes et autres.

Seulement de tels mélanges, si on les emploie pour glaçure ne donnent pas de cristaux, parce qu'ils dissolvent beaucoup de l'alumine du support, qui s'oppose énergiquement à la cristallisation.

Les glaçures zincifères se comportent autrement : Lauth et Dutailly en 1888 ont décrit ces glaçures à propos de la « *porcelaine nouvelle* » de Sèvres et ont signalé leurs propriétés de donner facilement des cristaux.

Depuis, j'ai obtenu sur la porcelaine dure de Copenhague des glaçures cristallines à base de silicate de zinc. Avec ces glaçures, il est nécessaire d'avoir toujours une flamme oxydante pour éviter la réduction et la fusion du zinc, et on est même obligé de n'appliquer la glaçure que sur la porcelaine entièrement cuite.

La porcelaine est d'abord recouverte d'une glaçure spéciale difficilement fusible, suffisamment épaisse, et complètement cuite ; puis on fait l'application de la glaçure extérieure qui se compose de silice et d'oxyde de zinc, ce dernier en excès. L'application se fait au pinceau.

La deuxième cuisson doit avoir lieu dans des cassettes spéciales. La flamme doit être constamment oxydante, la température égale à la première cuisson.

La glaçure zincifère fond et coule fortement vers la base des pièces, aussi est-il nécessaire de les glacer sur un épais lit de sable fin. Lorsque la glaçure a été suffisamment bien fondue, et cela en présence d'un grand excès d'air, elle donne des cristaux givrés hexagonaux (sans doute de la Willemite) qui lui assure un beau reflet soyeux.

On peut obtenir les glaçures au zinc colorées : L'oxyde de cuivre en petite quantité donne du vert céladon, l'oxyde de cobalt du bleu lumière ; le chrome et l'étain du jaune corail.

L'oxyde de nickel a une action spéciale. Il donne dans les glaçures habituelles des tons bruns, mais avec le silicate de zinc il donne un très joli bleu ferrique avec cristaux blancs, d'un bel effet.

Fondu dans un creuset avec une petite quantité d'oxyde de nickel, le silicate de zinc se colore en bleu. Un cristal très net fut séparé et soumis à l'analyse : on trouva qu'il correspondait à la formule $\text{NiO}, 6 \text{SiO}_2, 12 \text{ZnO}$.

Les glaçures d'oxyde de cadmium ont également été essayées. Elles sont plus fusibles que celles de

zinc et ne présentent pas d'aptitudes pour la cristallisation.

Choix d'une substance type pour l'établissement des liqueurs de titrage.

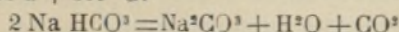
Par M. S. P. L. Sørensen de Copenhague.

Depuis qu'on emploie pour le dosage de l'acidité ou de l'alcalinité des liqueurs titrées normales, maint procédés ont été proposés pour arriver à ce but. Dans l'ouvrage bien connu de F. Mohr deux méthodes sont recommandées comme les meilleures.

1) Le procédé indiqué par Gay-Lussac : pesée exacte de carbonate de soude pur et sec pour la liqueur acidimétrique et :

2) Le procédé indiqué par Mohr lui-même : pesée d'acide oxalique pur et cristallin pour la liqueur alcalimétrique.

La méthode de Gay-Lussac est défectueuse en ce sens qu'il est très difficile, presque impossible, d'abord d'obtenir le carbonate de soude sec, ensuite de le peser. On doit s'entourer de certaines précautions pour éviter que le sel n'absorbe de l'eau au moment de la pesée, notamment calcination dans une capsule de platine, qui sont autant de chances laissées à l'erreur de se glisser dans les opérations. Il est de beaucoup préférable d'employer le bicarbonate de soude, car ce sel s'obtient facilement à la fois complètement pur et sec, et peut être pesé directement sans absorber l'humidité de l'atmosphère. Cependant le bicarbonate de soude peut subir une décomposition si on n'a pas soin de l'employer fraîchement préparé ; dans ce cas on peut aussi le calciner légèrement dans le platine avant la pesée, mais cela ne va pas sans une certaine décomposition par perte d'acide carbonique, et le sel sec restant peut renfermer de la soude libre, la réaction suivante commençant déjà d'ailleurs à $+100^{\circ}\text{C}$.



En même temps, la soude libre peut aussi prendre naissance à l'état de traces, comme en témoigne le précipité brun que donne un tel sel avec le nitrate d'argent (oxyde d'argent).

L'auteur fait les remarques suivantes sur la liqueur de Mohr. L'acide oxalique cristallisé pur ne peut être préparé que très difficilement (presque impossible), car l'acide renferme deux molécules d'eau de cristallisation qui commencent à s'effleurir à l'air à $+20^{\circ}\text{C}$. Le procédé de Mohr est cependant utilisable comme base de liqueur titrée, et

l'acide oxalique est préférable à certains sels qui ont été proposés, qui contiennent de l'eau de cristallisation et sont plus ou moins efflorescents, ou sont formés par des acides tels qu'ils ne fournissent que des indications peu sûres vis-à-vis des indicateurs colorés.

Les méthodes iodométriques peuvent également être utilisées pour l'établissement de la liqueur normale acide primitive ; on emploie alors comme substance type, l'iode, l'iodate de potasse, iodate acide de potasse, etc. Il est surtout nécessaire, et là d'ailleurs comme partout, ainsi que l'a fort bien dit Kjehldahl que l'on opère toujours d'une manière connue et identique à elle-même, avec toujours les mêmes quantités de liquide, et toujours les mêmes proportions de produit, pour obtenir toujours des résultats sinon entièrement exacts, du moins ayant le très grand et suffisant mérite d'être comparatifs.

Dans le procédé dont je vais parler maintenant les causes d'erreurs sont supprimées. On pèse exactement dans une capsule de platine de l'oxalate pur de soude, on le transforme en carbonate par calcination au rouge et finalement on titre le carbonate formé avec la liqueur acide normale antérieurement préparée.

L'oxalate de soude s'obtient facilement pur et sec en opérant d'après ma communication dans *Zeitschrift f. analytische Chemie*, année XXXVI 1897, page 640, en parlant de l'oxalate du commerce comme matière première. L'oxalate purifié ainsi est en cristaux assez gros et par chauffage ces cristaux ont une tendance à décrépiter. Il est préférable d'employer le sel en cristaux moins volumineux, ce qui s'obtient en précipitant par l'alcool une solution aqueuse saturée du sel, filtrant et séchant à $125-150^{\circ}\text{C}$. Dans la forme où on l'obtient alors il peut être calciné sans crainte de décrépitement qui occasionne des pertes.

Sous cette forme le prix en est environ de 7 m. par kilog. à Berlin, soit 8 fr. 50, à la Maison C. A. F. Kalhbaum, et j'ai moi-même tenu à vérifier la bonne qualité du produit vendu que j'ai trouvé entièrement pur et sec.

L'oxalate de soude est anhydre et peut être desséché à $125-150^{\circ}\text{C}$; il n'est pas hygroscopique ce qui facilite beaucoup les opérations de pesée. La calcination doit se faire lentement, en chauffant graduellement et de plus en plus, le mieux sur une lampe d'Argand réglable, en évitant que du sel soit entraîné mécaniquement à l'état de poussière.

Lorsque la décomposition est complète on chauffe plus fort, toujours graduellement jusqu'à la fusion du sel. Après refroidissement, on dissout le sel dans l'eau dans un bécher et on ajoute de la liqueur normale acide en quantité légèrement supérieure à celle correspondant au carbonate de soude calculé d'après la prise d'oxalate (Je suppose que l'on connaît approximativement le titre de la liqueur acide). On chauffe et on titre à la manière connue. L'opération présente toute garantie d'exactitude, n'entraîne pas de trop grandes difficultés et ne nécessite pas un temps très long, tout au moins pas plus de temps que la vérification pondérale.

Lors de la décomposition de l'oxalate, il arrive, lorsqu'on chauffe avec précaution, que du carbone se dépose sous la capsule; pour se débarrasser de ce carbone, comme aussi pour fondre le carbonate, il est nécessaire alors de chauffer plus fort; j'avais craint qu'il se produisit alors une perte par volatilisation mais mes observations minutieuses m'ont prouvé le contraire. Pour les opérations habituelles cela est absolument sans inconvénient; cependant si l'on veut une précision parfaite on commence par établir une première fois le titre très approché de la liqueur acide en opérant comme il a été dit, puis on fait une deuxième opération dans laquelle on ne chauffe pas au point de chasser le carbone qui a pu se déposer sur le fond de la capsule éventuellement. La capsule et son contenu sont alors repris par l'eau exactement. On sature le produit par la liqueur acide en ayant soin d'employer un léger excès de deux à trois gouttes, puis on filtre après avoir chauffé, on lave une ou deux fois seulement le filtre (la quantité d'acide en excès étant très faible) et on retire l'excès d'acidité. On a de cette manière des résultats mathématiquement exacts, par titrage.

J'ai trouvé, à trois reprises différentes avec trois prises d'essai d'oxalate de soude, que 10 cc. d'un acide sulfurique étendu renfermaient 0,3491 d' SO^4H^2 , chiffre moyen de trois essais en double, soit six essais, la plus grande erreur ne dépassant pas 0,0003 gr.

Egalement j'ai trouvé avec trois prises d'essai de bicarbonate fraîchement préparé, qui par échauffement à 100°C . perdait en moyenne 36,870/0 de son poids (chiffre moyen de 6 essais, avec, comme plus grosse erreur 0,07 0/0) que 10 cc. du même acide sulfurique renfermaient 0,3492 d' SO^4H^2 (moyenne de 6 essais ou plus grosse erreur 0,0003 gr.).

Enfin en opérant de même avec l'acide oxalique fraîchement préparé, pur et sec, et une liqueur de soude ajustée au moyen de cet acide, on a trouvé le chiffre 0,3495 pour SO^4H^2 de 10 cc.

On peut donc par ce procédé préparer une liqueur normale acide, également une liqueur d'acide chlorhydrique (on n'a pas à craindre une perte d'HCl lors de l'ébullition, car l'excès d'acide que l'on emploie est excessivement faible). Au moyen de cet acide chlorhydrique normal parfaitement exact le titrage de l'argent dans la liqueur de nitrate d'argent de Volhard peut être effectué.

De même l'oxalate de soude peut servir au titrage de la liqueur de permanganate, et je tiens ce sel comme préférable à l'acide oxalique cristallisé, comme aussi à l'oxalate d'ammoniaque qui sont légèrement efflorescents.

J'ai trouvé que 100 cc. d'une solution de permanganate contenaient :

0,1507-0,1506 gr. d'oxygène disponible (au moyen de deux essais à l'oxalate de soude).

0,1507-0,1511 au moyen de deux essais à l'oxalate d'ammoniaque.

0,1510 au moyen de deux essais à l'acide oxalique.

Etant donné que l'oxalate de soude peut être desséché à $125-150^\circ\text{C}$. alors que l'acide oxalique et l'oxalate d'ammoniaque redoutent l'efflorescence, on comprend que l'oxalate d'ammoniaque contient toujours une trace d'humidité que l'on n'ose pas enlever et qu'on croit avoir enlevée, ce qui fait trouver des chiffres trop forts comme ci-dessus.

En résumé les avantages de l'oxalate de soude comme substance type pour l'établissement des liqueurs pour l'analyse volumétrique sont les suivants :

1° Il peut être obtenu entièrement pur et sec. Le commerce peut le livrer à cet état.

2° Il n'est pas hygroscopique, ne renferme pas d'eau de cristallisation et peut se conserver très longtemps sans altération.

3° On peut le peser avec la plus grande exactitude et du poids déduire par un simple calcul l'équivalence en acide ou en oxygène.

4° Ces opérations sont simples et nécessitent peu de temps.

Laboratoire de la *Polytechnischen Lehranstalt*
Copenhague, mai 1898.

FABRICATION DES BRONZES PHOSPHOREUX¹

Par M. Max H. Wickhorst.

On désigne sous le nom de *Bronzes phosphoreux*, des métaux contenant les éléments ordinaires du bronze: cuivre, étain et plomb et renfermant en outre une proportion de phosphore variant de quelques centièmes à 1 0/0 et au delà. Le phosphore est ajouté principalement pour désoxyder le métal et cette addition peut être faite soit sous forme de phosphore métalloïdique, soit sous forme d'alliage riche en phosphore.

C'est cette dernière méthode que l'on emploie à la fonderie d'Aurora (Illinois). L'alliage, désigné sous le nom de *durcisseur* contient 6 0/0 de phosphore; le cuivre et l'étain s'y trouvent dans la proportion de 8 à 1.

Le durcisseur est préparé de la façon suivante : 40 kg de cuivre sont fondus dans un creuset capable d'en contenir 90 lorsqu'il est plein. On recouvre le métal d'une couche de charbon de bois pulvérisé; on ajoute 5 kg. d'étain et lorsque la fusion est complète et tranquille, le creuset est retiré du four, puis on y introduit 3 kg. de phosphore en procédant ainsi :

On établit la tare d'un vase de poterie quelconque que l'on remplit d'une solution étendue de sulfate de cuivre et à laquelle on ajoute les 3 kg. de phosphore par petites portions; après une heure de contact, le phosphore est recouvert d'une couche de cuivre métallique qui s'est déposé et qui permet de le sécher en présence de l'air, sans crainte d'oxydation et d'inflammation. Les fragments de phosphore sont placés, à cet effet, sur des feuilles de papier à filtrer disposées sur un treillis métallique qui repose sur les bords d'une caisse de quelques centimètres de hauteur et remplie d'eau. Cette caisse est munie d'un couvercle à charnières, ouvert pendant l'opération du séchage, mais que l'on peut abattre vivement pour fermer la caisse, dans le cas où le phosphore viendrait à s'enflammer accidentellement.

Pour introduire le phosphore dans le métal en fusion, on fait usage, d'un instrument appelé *phosphorateur*, formé d'une sorte de boîte métallique fixée à l'extrémité d'une tige. Un ouvrier place cet instrument sur le bord du creuset, de telle manière que l'ouverture de la boîte soit dirigée vers le creuset même. Un autre ouvrier, placé juste en face, introduit vivement au moyen d'une pince

quelques fragments de phosphore dans cette boîte. Le premier ouvrier relève alors immédiatement la tige, l'enfonce dans le bain et l'y maintient pendant quelques secondes : L'opération se continue ainsi jusqu'à ce que les 3 kg. de phosphore aient été incorporés.

On coule alors l'alliage en petits lingots de 2,5 cm. d'épaisseur sur 7,5 cm. de largeur et 10 cm. de longueur; il est tellement dur qu'on éprouverait de grandes difficultés à casser des lingots plus épais.

Cet alliage renferme 6 0/0 de phosphore; il constitue le *durcisseur* que l'on emploie dans la fabrication du bronze phosphoreux, en l'ajoutant simplement en proportion calculée au bronze ordinaire.

Le bronze phosphoreux pour coussinets préparé par la fonderie d'Aurora présente la composition suivante :

Cuivre	79,70 0/0
Etain	10,00 »
Plomb	10,00 »
Phosphore	0,30 »

On le prépare en fondant le cuivre sous une couche de charbon de bois; on ajoute ensuite le plomb et l'étain, puis enfin l'alliage *durcisseur*, en quantité calculée pour obtenir la teneur voulue en phosphore.

Celui-ci a pour effet de rendre le métal beaucoup plus résistant et d'augmenter sa fluidité, mais son principal rôle est de désoxyder les alliages auxquels on l'incorpore.

SUR LE DOSAGE RAPIDE

Des principaux éléments des produits sidérurgiques

Par M. L. CAMPREDON.

« Note présentée au 3^{me} Congrès International de Chimie de Vienne ».

L'auteur de la présente note n'a pas l'intention de résoudre entièrement la question dont il s'agit et qui comporte des développements trop étendus pour trouver place dans une aussi courte communication. En outre le problème du dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques est à peine posé; il ne pourra être résolu que par la collaboration soutenue des chimistes d'usines. Aiguillonnés par la nécessité, ils s'efforcent en effet, de justifier l'utilité de leurs services en donnant le plus rapidement qu'ils le peuvent des résultats aussi précis que possible

(1) D'après *Moniteur Quesneville et Journ. Am. Chem. Soc.*, t. XIX, n° 5.

pour renseigner les ingénieurs et contrôler la fabrication des produits métallurgiques.

Les quelques indications qui suivent devront donc être considérées comme une faible contribution de l'auteur et surtout comme une invitation à ses collègues du Congrès en vue de compléter, dans l'intérêt de tous, le travail qu'il a ébauché.

La plupart des méthodes signalées ci-dessous ont été décrites avec tous les détails qu'elles comportent dans le *Guide pratique du Chimiste métallurgique et de l'essayeur*. Elles ont été complétées au moyen des indications recueillies depuis la publication de ce livre.

Fer.

A titre de contrôle on dose parfois cet élément qui est déterminé le plus souvent par différence.

Dosages isolés. — Dissoudre le métal au moyen de l'acide sulfurique étendu; chasser l'hydrogène par chauffage, ajouter 1 ou 2 grammes de bicarbonate de soude pour créer dans le ballon d'attaque une atmosphère d'acide carbonique et titrer le fer au moyen du permanganate de potassium.

Durée de l'opération. — 10 à 15 minutes. —

Dosages par séries. — Opérer de la même façon en dissolvant simultanément les métaux à analyser.

Approximation d'exactitude. — En titrant dans un volume de 1 litre, la coloration rose que produit le permanganate est très sensible. On peut doser à 1/10 de centimètre cube près, c'est-à-dire 0,15 environ.

Remarques. — Lorsque les métaux à examiner sont incomplètement solubles dans l'acide sulfurique étendu, on attaque par un autre moyen qui conduit généralement à l'obtention d'une liqueur contenant le fer à l'état de peroxyde. Dans ces conditions il est préférable de titrer le fer par le chlorure stanneux avec ou sans séparation préalable des éléments additionnels.

Exemples: Acier au nickel, ferrosilicium, ferrochrome, etc.

Carbone.

Dosages isolés. 1^o Carbone total. — Comprend la totalité du carbone combiné et du graphite.

On le dose au moyen du procédé gazométrique indiqué par M. Wiborgh. On se trouve bien dans la plupart des cas, et surtout lorsque les perçures à analyser sont grossières, de séparer préalablement le carbone par le chlorure double de cuivre

et de potassium au moyen du dispositif indiqué par M. Carnot. Le résidu carbonifère est passé à l'appareil de Wiborgh et on mesure le volume d'acide carbonique dégagé. — *Durée de l'opération.* — Environ 2 heures.

2^o Carbone graphitique. — Les procédés connus ne sont pas très rapides. Il faut d'abord séparer le graphite au moyen de l'acide nitrique étendu et bouillant, puis l'oxyder au moyen de l'appareil de Wiborgh. — *Durée de l'opération.* Environ 2 heures.

3^o Carbone combiné. — On peut le doser par différence. Si du carbone total on retranche le carbone graphitique on obtient le carbone combiné.

On peut le doser aussi colorimétriquement à l'aide du procédé maintenant classique d'Eggertz.

Durée de l'opération. — Pour les aciers doux, environ 1 heure, pour les aciers durs et les fontes environ 2 heures.

Dosage par séries. — N'est pas avantageux pour le carbone total et le graphite. Mais il est au contraire très favorable pour le dosage du carbone combiné. En effet, on peut traiter simultanément un grand nombre d'échantillons dans un bain-marie *ad hoc*; on est limité seulement par le matériel dont on dispose.

En une heure ou deux il est aisé de faire 10 ou 20 dosages en évaluations de carbone combiné.

Approximation d'exactitude. — Pour le carbone total et le graphite 0,10 près environ. Pour le carbone combiné dosé colorimétriquement on pourra multiplier le nombre des types et doser le carbone à 0,01 près.

Remarques. — Les produits spéciaux, tels que ferrochrome, ferrotungstène, etc., nécessitent l'emploi de méthodes spéciales qui prolongent la durée de l'opération.

Manganèse.

Dosages isolés. — A) Teneurs inférieures à 1 %. On emploiera la méthode Léopold Schneider qui consiste à oxyder le manganèse par le tétroxyde de bismuth afin de le transformer en oxyde permanganique rose. Ce dernier est décoloré par l'eau oxygénée titrée.

Durée de l'opération. — 10 à 15 minutes.

B.) Teneurs supérieures à 1 %. — La méthode de Guyard-Volhard au permanganate de potasse donne des résultats rapides et précis.

En principe, si dans une solution de chlorure de

manganèse et de perchlorure de fer on ajoute un excès d'oxyde de zinc, le fer est précipité sous forme de peroxyde, tandis que le manganèse reste dans la dissolution à l'état de chlorure.

Par addition de permanganate de potassium à la liqueur ainsi neutralisée, le manganèse du chlorure est précipité comme peroxyde avec décolorations du permanganate.

En ajoutant du caméléon titré jusqu'à coloration rouge persistante on détermine la quantité de manganèse existant dans la solution soumise à l'analyse.

On opère le titrage à une température voisine de 80° C.

Le titre du permanganate doit être pris directement au moyen de quantités connues de manganèse dans des conditions identiques à celles des essais analytiques. On commettrait une erreur notable en calculant le titre pour manganèse d'après le titre du caméléon pour fer, ainsi que l'auteur de la présente note l'a démontré par de nombreux essais. — *Durée du dosage.* — 10 à 15 minutes.

Dosages par séries. — Les méthodes indiquées en A et B permettent aisément ces dosages.

Pour fixer les idées on dira qu'un opérateur peut faire environ 20 ou 30 dosages en 2 heures.

Approximation d'exactitude. — La méthode par le tétr oxyde de bismuth permet de doser Mn à 0,01 au 0,02 % près.

Avec la méthode par le caméléon il est possible de doser le manganèse de 0,025 à 0,25 près suivant la richesse de la liqueur du permanganate.

L'approximation 0,25 est relative aux teneurs de manganèse très élevées que l'on observe dans les ferromanganèses riches.

Remarques. — La méthode par le permanganate est pour ainsi dire générale. Il est parfois nécessaire de séparer le manganèse sous forme d'oxyde que l'on redissout dans l'acide chlorhydrique et on achève le dosage par un titrage. Exemple : ferrochrome.

Soufre.

Dosages isolés. — Le procédé volumétrique dit Rollet-Campredon est applicable pour tous les produits sidérurgiques ordinaires.

Principes. 1° Dégagement du soufre à l'état de composés gazeux par dissolution du métal au moyen de l'acide chlorhydrique dilué additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique dilué aussi.

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

3° Barbotage des gaz dans une liqueur légèrement acide d'acétate de zinc pour retenir l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure de zinc insoluble dans l'acétate faiblement acide.

4° Titration sulfhydrométrique du sulfure de zinc formé, au moyen d'une liqueur type d'iode et d'une liqueur d'hyposulfite pour déterminer la quantité d'iode ajoutée en excès. La fin de la réaction est caractérisée très nettement par la disparition de la coloration bleue de la solution, en présence de l'amidon ajouté comme indicateur, lorsqu'il ne reste plus d'iode libre. Le sulfure de zinc soumis à l'action d'un excès d'iode donne : $ZnS + I_2 = ZnI_2 + S$.

Le mode opératoire est simple : la dissolution du métal achevée, on retire le flacon laveur contenant le sulfure de zinc et sans filtration ni manipulation supplémentaire d'aucune sorte on procède au titrage du sulfure de zinc.

Cette méthode est adoptée maintenant dans la plupart des usines métallurgiques de France et aussi dans certains laboratoires des pays voisins.

M. Schulte, de Bochum, reçoit les gaz sulfurés dans une liqueur de cadmium, traite ensuite le sulfure de cadmium par une quantité connue de liqueur de cuivre et titre le cuivre en excès. On ne voit pas bien quelles sont les raisons qui peuvent justifier cette complication de travail lorsqu'il est si simple de titrer directement le soufre dans le vase même où il s'est formé.

Durée de l'opération. — Pour les fers et les aciers facilement attaquables 15 minutes. Pour les fontes 25 à 30 minutes.

Dosages par séries. — Pour conduire simultanément un certain nombre d'opérations, il faut grouper dans le même appareil plusieurs fioles d'attaques et autant de tubes de chauffage des gaz. Au Creusot on mène de front 6 dosages.

Les procédés colorimétriques par la toile au cadmium ou mieux encore par le papier à l'acétate de plomb permettent d'obtenir par séries des résultats parfois assez approchés ; mais ce sont à proprement parler des évaluations et non des dosages que l'on réalise ainsi.

Approximation d'exactitude. — Avec le pro-

cédé Rollet-Campredon à l'acétate de zinc, on dose le soufre à 0,005 0/0 près pour les teneurs inférieures à 0,100 0/0 et à 0,010 0/0 près pour les teneurs supérieures à 0,100 0/0.

Phosphore.

Dosages isolés. — Le procédé suivi au laboratoire de Pittsburg permet de doser très rapidement le phosphore dans les produits sidérurgiques et en particulier dans les aciers doux.

Voici la description succincte du mode opératoire pour les aciers : Traiter 2 grammes d'acier par 75 centimètres cubes d'acide nitrique au 1/2, ajouter 5 centimètres cubes de solution permanganique à 10 grammes par litre ; dès que l'oxyde de manganèse commence à se déposer, ajouter 50 milligrammes de sucre. L'oxyde de manganèse se dissout et la liqueur s'éclaircit. On y verse alors 25 centimètres cubes d'ammoniaque au 1/2 et on porte à 85° C.

Additionner de 50 centimètres cubes de liqueur molybdique et agiter pendant 5 minutes. La précipitation du phosphomolybdate est complète ; filtrer avec succion ; laver avec une solution de nitrate de potassium à 1 gramme par litre.

Introduire le filtre et son contenu dans une fiole contenant une quantité connue de soude titrée ; le phosphomolybdate est dissous et on détermine avec une liqueur d'acide nitrique l'excès de soude inutilisée, ce qui permet de calculer la teneur du phosphore.

Durée de l'opération. — 15 ou 20 minutes.

M. Mahon (1) a apporté à ce procédé quelques modifications pour accroître sa rapidité, de telle sorte que l'on peut obtenir un dosage de phosphore en 8 à 10 minutes.

Dosages par séries. — Le procédé ci-dessus perd tous les avantages de sa rapidité quand on cherche à l'employer par séries, car les précipitations et filtrations doivent être faites successivement et non simultanément.

Pour les dosages par séries on suivra la méthode ordinaire de précipitation du phosphomolybdate à une température modérée ; filtration après repos de deux heures, lavage et pesée ou titration du précipité molybdique.

Approximation d'exactitude. — Pour les teneurs inférieures à 0,100 0/0 on doit compter sur une approximation de 0,005 0/0 ; pour les teneurs supérieures à 0,100, on se rapprochera de la vérité à 0,010 ou 0,020 0/0 près.

(1) *Revue de Chimie Industrielle*, mai 1898, p. 135-137.

Remarques. — Le dosage du phosphore se complique sensiblement lorsque les produits à analyser contiennent du titane ou de l'arsenic.

Arsenic.

Dosages isolés. — En principe, on traitera le métal par l'acide nitrique comme pour le dosage du phosphore. Évaporer à sec. Reprendre par l'acide chlorhydrique fort et faire tomber la masse reprise dans une cornue de verre tubulée. Ajouter 1 gramme environ de protochlorure de fer exempt d'arsenic et distiller en condensant les vapeurs dans un récipient convenable. Lorsqu'on arrive à la consistance sirupeuse, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on distille de nouveau. Tout l'arsenic se retrouve dans les liqueurs condensées sous forme de trichlorure d'arsenic.

On le titre au moyen d'une liqueur d'iode après neutralisation de l'acide par le carbonate d'ammoniaque. La fin de la réaction est très nette et très sensible.

Durée de l'opération. — Environ deux heures.

Dosages par séries. — Ce mode opératoire se prête mal aux dosages par séries, surtout en ce qui concerne la distillation.

Approximation d'exactitude. — Environ 0,005 0/0 pour les produits peu arsenicaux.

Silicium.

Dosages isolés. — Il est avantageux d'appliquer des méthodes différentes suivant la nature des produits à analyser.

1° Fontes grises. — Opérer sur 1 à 2 grammes de métal, ajouter 1 gramme de chlorate de potassium et quelques centimètres cubes d'eau bouillante. Attaquer par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, évaporer à sec. Reprendre par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort, diluer avec un peu d'eau bouillante, filtrer : les filtrations sont très rapides ; sécher, calciner et peser la silice.

Durée de l'opération. — 1 heure environ.

2° Fontes blanches, aciers et fers. — On suivra la méthode d'attaque par le mélange d'acides azotique et sulfurique.

Durée de l'opération. — Deux heures environ ; les filtrations sont assez lentes.

Dosages par séries. — Les méthodes ci-dessus se prêtent particulièrement bien aux dosages par séries.

Approximation d'exactitude. — La méthode

indiquée ci-dessus pour le dosage du silicium dans les fontes grises fournit des résultats qui ont une tendance à être un peu forts. L'attaque par les acides azoto-sulfuriques donne des résultats exacts.

Remarques.

I. — *Dosage du silicium dans les ferro-silicium et le silico-spiegel.* — Traiter 1 gramme d'alliage dans une fiole à col étroit par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique bromé. Lorsque le métal paraît dissous ajouter 20 centimètres cubes d'acide sulfurique au demi et évaporer jusqu'à formation de fumées blanches d'acide sulfurique.

Reprendre, filtrer, calciner et peser la silice qui est grenue et bien blanche.

II. — *Dosage très rapide du silicium dans les fontes.* — D'après M. Ford: Au moment de la coulée de la fonte au haut-fourneau, puiser au moyen d'une cuiller de fer, une certaine quantité de métal fondu que l'on fait couler sur un vieux balai de bouleau placé au-dessus d'un baquet rempli d'eau. La fonte se granule et la sphéricité des globules ainsi obtenus permet déjà, avec un peu de pratique, de se faire une idée de la teneur approchée de silicium.

Les globules sont desséchés et pulvérisés au mortier d'Abich.

On opère sur 0,500 grammes de la poudre fine que l'on attaque dans une capsule de platine par 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort et on chauffe. Evaporer à sec, reprendre, filtrer à la trompe, calciner dans un courant d'oxygène pour brûler le graphite et peser.

Durée de l'opération. — Environ 15 minutes.

Cuivre.

Dosages isolés. — En principe, le cuivre est séparé sous forme de sulfure que l'on redissout dans l'acide nitrique et que l'on titre par l'iodure de potassium en liqueur acétique.

Le mode opératoire est simple: Prendre de 1 à 5 grammes de métal que l'on attaque dans une fiole poire par 50 à 250 centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième. Chauffer jusqu'à dissolution complète du métal; étendre avec de l'eau bouillante afin de porter le volume à 250 ou 300 centimètres cubes, puis ajouter peu à peu, dans la liqueur maintenue à l'ébullition, 3 grammes d'hyposulfite de sodium en cristaux et faire bouillir jusqu'à ce que la liqueur soit éclaircie.

Filtrer, laver, calciner; le résidu est traité par

l'acide nitrique pour dissoudre le cuivre. On ajoute de l'ammoniaque pour s'assurer de la présence du cuivre et séparer les petites quantités de fer entraînées. La liqueur ammoniacale est séparée du précipité, acidifiée par l'acide nitrique et évaporée à sec, pour volatiliser les sels ammoniacaux. On reprend avec quelques gouttes d'acide nitrique, on ajoute un léger excès de carbonate de soude et finalement on acidifie par l'acide acétique.

Dans la liqueur qui doit occuper un volume de 10 à 20 centimètres cubes, on ajoute 1 gramme d'iodure de potassium et on titre, au moyen de l'hyposulfite, l'iodure mis en liberté par la réaction du cuivre sur l'iodure. Réaction finale très nette.

Durée de l'opération. — Environ 1 heure.

Dosages par séries. — Ce mode opératoire convient bien pour le dosage par séries.

Approximation d'exactitude. — Méthode très précise: on dose le cuivre à 0,005 0/0 près.

Chrome.

Dosages isolés. — On suivra strictement la méthode volumétrique décrite par M. Stead, avec tous les détails voulus, et qui sera succinctement rappelée ci-dessous.

En principe, on dissout l'acier dans l'acide sulfurique étendu: on oxyde le chrome par le permanganate de potassium, décompose l'oxyde de manganèse en excès par l'acide chlorhydrique, chasse le chlore et titre l'acide chromique avec le sulfate ferreux et le permanganate.

Le mode opératoire est le suivant: Traiter 1 à 2 grammes d'acier par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/3, évaporer jusqu'à formation de cristaux de sulfate de fer anhydre. Reprendre avec de l'eau. S'il y a un résidu noir et lourd, on le fond avec un demi-gramme de peroxyde de sodium et on ajoute à la liqueur principale. Diluer à 300 centimètres cubes environ, ajouter 1 gramme de permanganate dissous dans le moins possible d'eau chaude et faire bouillir.

La liqueur doit rester colorée en rose, tandis qu'il se forme un dépôt d'oxyde de manganèse.

Ajouter peu à peu de l'acide chlorhydrique fort et faire bouillir jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur claire exempte de chlore.

Faire refroidir, porter le volume de la liqueur à 600 ou 800 centimètres cubes et titrer le chromate au moyen du sulfate ferreux, etc.

Durée de l'opération. — Environ 1 heure pour les aciers.

Dosages par séries. — On appliquera la même méthode que pour les dosages isolés.

Approximation d'exactitude. — Procédé très précis. On dose facilement le chrome à 0,05 près.

Remarques. — Pour le ferrochrome difficilement attaqué par l'acide sulfurique étendu, on procède directement à l'attaque par le peroxyde de sodium dans des capsules de nickel.

Observations. — En ce qui concerne le nickel, le tungstène, le molybdène, le titane et l'aluminium, que l'on rencontre fréquemment dans les produits sidérurgiques, l'auteur de cette note ne peut préconiser aucune méthode rapide dont il ait éprouvé l'exactitude et la commodité.

INFLUENCE DES ACIDES SUR LE NICKEL

par B. Setlik. (Chem. Listy XXII., 2).

Il y a quelques années qu'on a proposé d'employer des capsules et creusets en nickel dans les laboratoires de chimie mais on a trouvé, bientôt, que le nickel n'est pas assez résistant aux agents chimiques, et que dans une capsule en nickel on ne peut guère évaporer ou calciner que des produits tout à fait neutres. Depuis on l'emploie pour des appareils et des ustensiles de cuisine avec plus de succès. L'usage s'en est assez répandu, surtout depuis qu'on a constaté que les sels de nickel ne sont presque pas nuisibles à la santé. Il serait intéressant de voir comment le même nickel sous différentes formes, et divers échantillons de nickel se comportent envers les acides. On a publié déjà quelques essais (Riche, *Journ. Pharm.* 1888) sur l'influence des acides sur le nickel : je crois cependant pouvoir donner quelques détails nouveaux sur ce sujet. Ainsi, comme on verra plus loin, toutes les variétés de nickel sont attaquées plus fortement par l'acide nitrique concentré que par l'acide étendu, tout au contraire du fer qui est passif envers l'acide nitrique fort ; l'acide nitrique à 15° B qui dissout le fer violemment attaque faiblement le nickel. Plus le nickel est compact, plus sa surface est unie, plus il résiste aux acides ; c'est ainsi que le nickel fondu en grainilles et en larmes résiste le plus, puis vient le nickel en tôle forgée, le nickel en cubes, en tôle plaquée, la tôle nickelée par galvanisation. Il est intéressant aussi de savoir que les acides faibles tels que l'acide acétique attaquent le nickel à l'air plus vite que l'acide sulfurique à 30 — 40° B.

Action de l'acide nitrique à 36° B, pendant 20 heures à 17° C.

1) Nickel granulé dur et ductile : pris 6 gr. 097 ; perte en poids 0 gr. 1872 = 2,25 % de nickel.

2) Nickel en cubes de la fabrique de M. Krupp : pris 4 gr. 412 ; perte en poids 0 gr. 3377 = 7,85 % de nickel.

3) Nickel anglais en cubes : pris 8 gr. 092 ; perte en poids 0 gr. 4715 = 5,85 % de nickel.

4) Le même que N° 1 mais en cubes : pris 3 gr. 731 ; perte en poids 0 gr. 901 = 24,1 % de nickel.

La surface du nickel n° 2 était fortement corrodée et grise. Les cubes de nickel n° 3 étaient cuivrés. (L'échantillon contenait 2 % de cuivre). L'acide nitrique à 15° B. a réagi plus lentement : 3 gr. 2501 de nickel n° 1, ont perdu dans les mêmes circonstances 0,041 = 1,26 %. Une tôle nickelée, ainsi traitée, a perdu au bout de 2 heures tout son nickel.

Action de l'acide sulfurique à 50° B. On a exposé le nickel pendant plusieurs jours 12 heures durant tour à tour à l'action de l'acide et de l'air :

Nickel n° 4 a) après 14 jours : 18 gr. 248 ont perdu 0 gr. 1126 = 0,62 % nickel dissous.

b) après 21 jours 13 gr. 330 ont perdu 0 gr. 175 = 1,30 % nickel dissous.

Nickel n° 2 a) après 14 jours : 19 gr. 769 ont perdu 1 gr. 638 = 8,3 % nickel dissous.

b) après 14 jours : 18 gr. 765 ont perdu 1 gr. 615 = 8,6 % nickel dissous.

Tôle de nickel après 72 heures : 3 gr. 427 ont perdu 0 gr. 0182 = 0,54 %.

Tôle plaquée de nickel après 48 heures : 43 gr. 37 ont perdu 0 gr. 0182 = 1,70 %.

Tôle nickelée après 20 heures : 11 gr. 373 ont perdu 0 gr. 1105 = 0,97 %.

Action de l'acide acétique 1° B. (= 5 % $C_2H_4O_2$).

Le nickel était également exposé alternativement à l'action de l'acide et de l'air.

Nickel n° 4 a) après 14 jours : 18 gr. 047 ont perdu 0 gr. 218 = 1,2 % nickel dissous.

b) après 18 jours : 13 gr. 865 ont perdu 0 gr. 221 = 1,6 % nickel dissous.

Nickel n° 2. a) après 14 jours : 19 gr. 244 ont perdu 0 gr. 376 = 1,9 % nickel dissous.

b) après 18 jours : 19 gr. 125 ont perdu 0 gr. 392 = 2,1 % nickel dissous.

Tôle nickelée après 72 heures : 3 gr. 1875 ont perdu 0,0085 = 0,27 % (tout le nickel était enlevé).

Tôle plaquée de nickel. On a pris une capsule pesant 51 gr. 535 (fabrication française) : elle a

perdu, après 72 heures, 0 gr. 06 = 1 % du nickel qui s'y trouvait. La même capsule soumise encore une fois au même essai : 54 gr. 475 ont perdu, pendant 72 h., 0 gr. 071 = 1,2 % du nickel qu'elle contenait (Elle contenait 25 % de nickel).

Tôle de packfong nickelée : 41 gr. 068 ont perdu en

20 heures 0,0185 = 0,17 %. Tôle de cuivre nickelée : 1 gr. 2716 ont perdu en 20 heures 0,0061 = 0,48 %. Dans les deux cas la couche de nickel était entièrement enlevée. J'ajoute encore quelques analyses des différents échantillons de nickel qui ont servi aux essais.

	Nickel d'Allemagne		Français	Nickel d'Amérique				Anodes de nickel	Nickel d'Iser-lohn	Nickel de Suède
	poudre	morceaux granulés		morceaux	en cubes	poudre	grenailles			
Insoluble dans les acides.....	2.33	0.35	0.58	1.08	0.66	4.36	0.86	0.56	0.66	0.55
Cu.....	0.48	0.14	0.25	0.42	5.47	0.78	0.67	0.28	0.48	—
Fe	2.34	0.54	1.13	0.52	0.49	1.73	1.65	2.05	0.52	—
Ni + Co	94.8	99.14	97.88	98.86	93.81	92.66	97.05	96.60	98.30	99.20

La tôle plaquée de nickel française contenait 25,4 % nickel.

Les tôles nickelées d'Autriche et d'Allemagne contenaient en moyenne 1,05 — 1,5 % nickel.

Le fer a été précipité toujours à l'état d'acide ferrique hydraté (après avoir peroxydé la solution), celui-ci lavé et redissous dans l'acide chlorhydrique, réduit par le zinc et titré au permanganate de potasse : Le nickel, le cuivre et le cobalt restent en solution. Le cuivre était précipité à l'état de sulfure et dosé sous forme d'hydroxyde.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'HYGIÈNE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

II

Hygiène des ouvriers.

A. ACCIDENTS DE MACHINES

A un point de vue général, les accidents de machines peuvent être divisés en accidents dus aux appareils moteurs, en accidents dus aux appareils de transmission et en accidents dus aux monte-charges. L'ensemble de tous ces accidents constitue une cause d'insécurité permanente pour les ouvriers et d'après la statistique leur moyenne est de 40 p. 1000 environ.

a. Appareils moteurs.

Les accidents dus aux appareils moteurs proviennent généralement de la chute des ouvriers ou de leur contact avec les appareils de nettoyage, de graissage ou enfin aux réparations des machines en marche.

Le moyen le plus efficace pour éviter les accidents de cette catégorie consiste dans l'isolement de tous les appareils susceptibles de nuire à la sécurité des ouvriers. C'est ainsi que les régulateurs, les volants, les bielles, balanciers, engrenages sont entourés par des grillages protecteurs. Quant aux appareils de graissage, le meilleur moyen pour empêcher le contact fréquent de l'ouvrier avec les différentes parties mobiles de la machine consiste dans l'emploi de graisseurs automatiques. A ces moyens, il convient d'ajouter celui qui permet l'arrêt instantané de tous les appareils en marche tels sont les systèmes Hambruch et le dispositif Rockhill. Enfin, on ne doit pas oublier de prévenir les ouvriers par des signaux connus de tous, de la mise en marche des appareils moteurs, on évite ainsi de nombreux accidents.

b. Appareils de transmission.

Les causes des accidents dus à ces genres d'appareils sont semblables aux précédentes, nous nous contenterons d'y ajouter l'embrayage et le débrayage des poulies. Quant aux moyens préventifs nous ajouterons à ceux indiqués plus haut l'em-

ploi de la perche à crochet et l'interdiction des courroies obliques.

C. APPAREILS ÉLÉVATEURS MONTE-CHARGES.

Les accidents de cette nature sont le plus souvent dus à l'imprudence et à l'insouciance des ouvriers, aussi convient-il de leur faire employer pour ainsi dire à leur insu les différents moyens pouvant les préserver : d'où l'usage de freins, de câbles de sûreté, et de fermetures de sûreté.

B. INTOXICATIONS.

a. Considérations générales

Parmi les causes qui nuisent à l'hygiène des ouvriers industriels, les intoxications professionnelles sont certainement au premier rang. Les actions toxiques sont inhérentes à certaines industries dans lesquelles les ouvriers manipulent d'une façon plus ou moins continue des substances toxiques, c'est en réalité un empoisonnement chronique qui se produit, par l'air, la poussière que l'ouvrier respire, la salive qu'il déglutit, la sueur, les vêtements, etc. A ces circonstances il faut joindre trop souvent hélas, le mauvais entretien des usines, le défaut de ventilation, le nettoyage insuffisant ; l'insouciance et l'ignorance des ouvriers. Ces intoxications sont aussi favorisées par le manque de soins et d'hygiène privée, les mauvaises habitudes, l'excès du tabac, l'alcoolisme. Aussi a-t-on remarqué que les enfants et les femmes sont plus susceptibles de contracter ces intoxications que les hommes, cela tient essentiellement à leur constitution plus débile qui les rend plus sensibles aux intoxications professionnelles.

Les phénomènes généraux qui caractérisent ces actions toxiques se traduisent par une dégénérescence constitutionnelle des sujets qui les subissent, aussi sont-ils mieux disposés à contracter des maladies infectieuses. Indépendamment de ces conséquences il faut envisager les accidents des organes extérieurs, yeux, bouches, dents, système nerveux qui sont toujours plus ou moins atteints.

Aussi doit-on avoir recours à tous les procédés et tous les moyens pouvant sinon supprimer, mais atténuer les causes des intoxications ; c'est ainsi que l'on peut recommander avec sagesse, les ateliers spéciaux aux murs stuqués permettant le nettoyage abondant ; les hottes de tirage, un système complet de ventilation. On peut y joindre les appareils spéciaux, masques, gants préservateurs, vêtements de travail spéciaux. Enfin les patrons

doivent tenir à la bonne hygiène des ouvriers, éviter autant que possible les excès de travail et perfectionner leur outillage à moins qu'ils ne puissent remplacer dans leur fabrication les substances toxiques par d'autres non vénéneuses et remplissant le même but. C'est ce dernier cas qui constitue la mesure radicale contre les intoxications et vers lequel tous les industriels doivent diriger leurs efforts.

b. Intoxications proprement dites.

Les principaux corps toxiques que l'on peut rencontrer dans les industries chimiques sont le plomb, le mercure, l'arsenic, le phosphore, le cuivre, le sulfure de carbone, l'acide cyanhydrique, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène sulfuré etc., auxquels on peut joindre les maladies infectieuses et principalement le charbon et la tuberculose.

PLOMB.

Le plomb est un des métaux toxiques que l'on rencontre le plus fréquemment dans les industries et l'on compte rien que dans le département de la Seine 25.000 ouvriers maniant le plomb et ses dérivés (Armand Gautier).

Quel que soit le genre de travail, l'intoxication saturnine présente deux formes qui ont pour cause les poussières et les vapeurs qui se dégagent pendant les opérations.

L'intoxication aiguë, que l'on nomme également la colique des peintres, consiste en douleurs violentes dans le ventre et le creux de l'estomac, en nausées, en vomissements et en constipation opiniâtre ; en même temps la peau devient jaune. Ces phénomènes disparaissent assez vite lorsque les ouvriers cessent leur genre de travail, sinon les phénomènes se compliquent et l'on arrive à l'intoxication lente et chronique. Celle-ci est caractérisée par une décoloration et l'amaigrissement des tissus, l'haleine devient fétide et les gencives ont leurs bords recouverts d'un liseré bleu caractéristiques tandis que se révèlent les symptômes suivants :

Troubles gastriques. Dyspepsie, coliques, constipation.

Troubles broncho-pulmonaires. Asthme et pneumonie due surtout à l'absorption des poussières ou vapeurs plombeuses par la respiration.

Troubles de la nutrition. Douleurs, crampes, tremblements musculaires.

Troubles de la sensibilité. Névralgie et anesthésie superficielle ou profonde, surdité, lésion de l'odorat, du goût, de la vue.

Troubles de la génération. Surtout chez les ouvrières qui se trouvent en état de grossesse.

MERCURE.

Le mercurisme professionnel provient essentiellement de la manipulation de ce métal ou de ses composés et surtout des vapeurs qui se dégagent des ateliers ou des poussières que les ouvriers respirent.

De nombreuses industries emploient le mercure et ses sels et un des signes les plus expressifs de l'intoxication mercuriel consiste dans le tremblement des membres qui se manifeste spécialement chez les ouvriers exposés à respirer des vapeurs mercurielles. A côté de ce genre de maladie nous devons placer la stomatite et la cachexie mercurielles.

La stomatite mercurielle est caractérisée par l'inflammation des ganglions et des glandes salivaires, par une salivation très abondante et par la tuméfaction de la langue; la chute des dents, la carie et la nécrose du maxillaire inférieur en sont la conséquence.

La cachexie mercurielle est caractérisée par une ulcération profonde des muqueuses nasale et buccale, par le gonflement des ganglions cervicaux, par des éruptions papuleuses et par la chute des cheveux.

ARSENIC.

L'arsenic est certainement avec le plomb le poison le plus fréquent de l'industrie. C'est principalement par l'absorption de poussières que se produit l'intoxication mais cependant il est bon de considérer également certaines industries n'employant pas l'arsenic ou ses dérivés, mais des corps en contenant, telles sont les industries traitant le zinc impur, l'acide sulfurique obtenu par les pyrites, les couleurs d'aniline, les Hauts-fourneaux, etc.

Si l'empoisonnement provient de l'absorption de poussières arsenicales, on constate spécialement des éruptions cutanées et des lésions extérieures. Si au contraire l'ouvrier est exposé aux inhalations de vapeurs arsenicales, il sera plutôt atteint de paralysie et son sang s'altérera. Enfin à la longue, l'arsenic cause un amaigrissement très marqué et un affaiblissement qui va en croissant avec le degré de l'intoxication.

PHOSPHORE.

Les intoxications par le phosphore se rapportent surtout à l'industrie spéciale des allumettes chimiques et à l'extraction et la fabrication de ce corps. Le mode d'absorption consiste exclusivement dans l'inhalation de vapeurs de phosphore.

On constate généralement trois genres d'affections :

- Troubles des voies gastriques,
- Troubles de voies respiratoires,
- Nécrose des maxillaires.

Ce dernier genre est le plus commun et est caractéristique de l'intoxication lente par le phosphore. La nécrose du maxillaire commence généralement par la carie : d'ordinaire c'est le maxillaire inférieur qui est atteint et qui, à la longue, s'élimine de lui-même.

CUIVRE.

Depuis les travaux de M. le docteur Galippe on s'accorde généralement à trouver que le cuivre n'est pas aussi toxique qu'on le pensait autrefois. Cependant les avis sont encore assez partagés et nous dirons avec M. Layet « que s'il n'y a pas à proprement parler d'intoxication professionnelle par le cuivre, analogue à celle que provoque le travail du mercure, de l'arsenic et du plomb, il n'en est pas moins vrai que le travail du cuivre ne saurait être innocenté au point d'en arriver à laisser dans l'ombre toute une catégorie d'ouvriers dont l'hygiène professionnelle est cependant fort intéressante... (1) ».

Les accidents causés par le cuivre sont différents suivant que l'on considère les ouvriers travaillant le cuivre métallique, ceux qui travaillent les sels de cuivre et ceux qui travaillent les alliages de cuivre.

Les premiers éprouvent à la longue, par suite de l'absorption de poussières cuivreuses, des coliques et une irritation de l'intestin, tandis que leurs dents, leurs gencives et leurs cheveux s'imprégnant d'une plus ou moins forte proportion de métal prennent une coloration bleue ou verte plus ou moins accentuée. Les sels de cuivre sont en général peu dangereux pour les ouvriers qui les manipulent, il n'y a guère que la préparation du verdet qui ait donné lieu à des observations et encore les résultats ont été souvent négatifs.

Quant aux ouvriers travaillant les alliages de

(1) Rochard. *Encyclopédie d'hygiène et de médecine publique.*

cuivre, ils sont soumis aux mêmes dangers que ceux qui s'occupent du cuivre seul, mais le plus souvent leur genre d'intoxication relève des métaux étrangers qui entrent dans la composition des alliages comme le plomb et l'arsenic.

VAPEURS CARBURÉES.

Nous comprendrons dans ces vapeurs, les oxy-carbures, les hydrocarbures et les sulfocarbures.

Oxycarbures. — L'oxycarburisme professionnel se rattache surtout aux inhalations du gaz oxyde de carbone et ce genre d'intoxication est général pour toutes les industries où les ouvriers sont soumis à rester un temps plus ou moins long au milieu d'un air confiné. Aussi généralement cette intoxication prend la forme lente et se manifeste par la cyanose de la face, l'anesthésie partielle, la céphalalgie, des vertiges, le ralentissement du pouls et de la respiration et l'abaissement de la température du corps.

Hydrocarbures. — On comprend sous ce nom les vapeurs des essences minérales et végétales, des aldéhydes, des carbures aromatiques azotés, de la benzine, des pétroles, des essences odorantes qui communiquent aux ouvriers qui sont à leur contact des troubles nerveux et leur cause une grande anémie.

Sulfocarbures. — Nous ne considérerons ici que les émanations dues au sulfure de carbone qui peut donner lieu à deux genres d'intoxication ; la forme lente et la forme aiguë. La forme aiguë se manifeste par des bourdonnements, des vertiges, une faiblesse générale et des vomissements fréquents ; la forme lente comporte deux périodes, la période d'excitation caractérisée par une instabilité générale et une période de dépression caractérisée par une faiblesse extrême et qui suit la première période.

Cependant M. Dujardin-Baumetz en 1885 ayant eu à s'occuper de la question, est arrivé à conclure que le sulfure de carbone n'était pas aussi toxique qu'on le pensait et il pense que les accidents seraient dus à l'hydrogène sulfuré, qui au contact de l'air se dégage du sulfure de carbone en quantité d'autant plus grande que ce dernier est plus impur, ce qui arrive presque dans toutes les industries chimiques qui emploient ce corps.

ACIDE CYANHYDRIQUE

Les vapeurs d'acide cyanhydrique sont heureusement peu répandues dans les industries. Nous ne citerons pour mémoire que la fabrication du

ferrocyanure de potassium, la teinture en bleu de Prusse et toutes les opérations dans lesquelles on calcine de la matière animale en présence de sels alcalins ou alcalino-terreux.

Ces vapeurs sont très toxiques et Bouis a démontré qu'à la dose de 1/1000 dans l'atmosphère elles sont funestes à des animaux de petite taille, à 5/1000 la mort a lieu instantanément. Les phénomènes observés sont : des vertiges, des convulsions et enfin l'asphyxie.

NICOTINE

Les désordres provoqués par l'absorption de nicotine sont spéciaux aux manufactures de tabac. On n'est pas encore bien d'accord sur les effets que produit l'inhalation des poussières et des émanations irritantes et empyreumatiques produites par le travail du tabac. Certains auteurs ont exagéré l'influence nuisible pour les ouvriers, d'autres, au contraire, prétendent l'innocenter complètement. Néanmoins après un certain temps de présence dans les manufactures de tabac les ouvriers commencent à ressentir les premiers effets de l'intoxication ; céphalalgie, nausée, insomnie, embarras gastrique, vomissements, diarrhée et généralement les femmes ressentent ces symptômes plus fréquemment que les hommes. En ce qui les concerne une conséquence grave de l'intoxication par la nicotine est la fréquence de l'avortement des jeunes ouvrières, l'altération du lait et la mauvaise santé des enfants dont la mortalité est très grande pendant les premiers jours suivant leur naissance.

ACIDE CARBONIQUE

Les dégagements d'acide carbonique sont spéciaux à certains genres de travaux ; les symptômes caractéristiques de l'inhalation d'acide carbonique sont : la rougeur de la face, saillie des yeux, sensation de chaleur à l'épigastre et dans la poitrine, le besoin instinctif de respirer, accélération des mouvements respiratoires ; tous ces symptômes conduisent à l'asphyxie.

Cependant dans la fabrication de l'Eau de Seltz l'atmosphère contient souvent des proportions notables de gaz carbonique sans que pour cela les ouvriers en soient incommodés. Dans d'autres industries au contraire, brasseries, distilleries, papeteries, raffineries, où l'acide carbonique provient de la fermentation de matières organiques, la présence de petite quantité dans l'air peut amener des désordres graves chez les ouvriers qui travaillent

aumilieu de cet air confiné. Cette différence tient essentiellement à la cause organique de sa production.

OXYDE DE CARBONE

Les émanations d'oxyde de carbone se produisent généralement dans les travaux souterrains, mais elles se dégagent aussi dans toute combustion incomplète. Les symptômes présentés par les hommes qui sont exposés aux dégagements de ce gaz sont les suivants : c'est d'abord une céphalalgie frontale très intense ; dès qu'ils la ressentent, les ouvriers éprouvent le besoin d'aller respirer l'air pur ; puis surviennent des vertiges, de l'abattement, de la faiblesse des jambes. Heureusement, le plus souvent, ces accidents sont de courte durée. Cependant si l'intoxication est plus énergique, le malade perd connaissance, il a des mouvements convulsifs et la mort peut venir de suite ou quelques jours après l'accident.

HYDROGÈNE SULFURÉ

L'intoxication industrielle par l'hydrogène sulfuré constitue un empoisonnement chimique caractérisé par une faiblesse, des pesanteurs à l'estomac la décoloration des muqueuses, la diminution du pouls. Ce sont là des symptômes peu dangereux, mais lorsque l'accident est plus grave, la mort peut survenir par asphyxie ; enfin la mort peut être foudroyante et résulte nettement de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les centres nerveux.

Les dégagements d'hydrogène sulfuré sont très nombreux dans les industries car ce gaz se forme très facilement.

c. Maladies infectieuses.

En dehors de ces intoxications proprement dites, nous devons considérer la propagation, pour certains ouvriers, des maladies infectieuses et principalement le charbon et le tuberculose.

Le charbon se rapporte presque exclusivement aux ouvriers en contact avec les animaux ou leurs débris pouvant être infectés, tels sont les mégissiers, les tanneurs, les fabricants de colles, de suif, de noir animal, etc.

Le tuberculose se gagne surtout par contagion, et a pour principale origine l'inhalation des poussières. En général toutes les causes pouvant amener une dégénérescence de l'ouvrier sont autant de causes facilitant le développement de la phtisie ; les travaux sédentaires dans un milieu confiné, la

mauvaise hygiène, les abus, etc., sont autant de chances pour favoriser la contagion.

C. HYGIÈNE DES ATELIERS

D'une façon générale, on voit que les différents dangers et intoxications industrielles, qu'ils soient provoqués par le travail lui-même ou par la négligence des ouvriers ont pour cause ce que l'on peut appeler la salubrité de l'atelier.

Cette salubrité doit évidemment être différente pour chaque industrie et être en rapport avec les dangers de cette même industrie ; néanmoins quel que soit le but que l'on envisage, il est des précautions générales que l'on doit employer dans toute usine où l'hygiène des ouvriers est susceptible d'être en défaut. C'est ainsi que nous parlerons de la ventilation, du chauffage, de l'éclairage, des poussières, etc.

a. Epuration de l'air, ventilation.

La ventilation est, comme l'a si justement dit, M. de Freycinet, le plus puissant moyen d'assainissement des ateliers.

Il n'est pas d'usines qui puissent s'en passer et quel que soit le genre de travail effectué il faut toujours fournir aux ouvriers la plus grande quantité d'air. On a essayé de rendre l'opération rationnelle en calculant d'après des formules théoriques la quantité d'air pur que l'on doit fournir dans les ateliers mais généralement cette pratique est d'un médiocre intérêt et il vaut bien mieux s'en rapporter à l'observation directe pour juger si le renouvellement de l'air est suffisant ou non.

On doit donc considérer la ventilation naturelle pour la plupart des cas et la ventilation artificielle quand la première n'est pas assez énergique.

La ventilation naturelle se fait au moyen d'orifices convenables et principalement par les fenêtres que l'on disposera autant que possible sur des faces opposées au lieu de le faire comme jadis sur une seule face ; il sera bon aussi de favoriser la formation des courants d'air chaud et cela peut facilement s'obtenir en ouvrant une fenêtre par en bas et la fenêtre opposée par le haut et en réservant la possibilité d'intervertir le sens des ouvertures, ce qui se fait mieux avec les fenêtres dites à guillotine qu'avec celles dont la fermeture se fait à l'espagnolette. L'emploi de cheminées d'appel ou de hottes de tirage placées surtout au-dessus des appareils dangereux doit être recommandé, mais on devra prendre la précaution de garnir l'extré-

mité de ces cheminées d'un capuchon mobile se tournant dans la direction du vent à seule fin d'empêcher le refoulement.

L'usage d'un bec de gaz brûlant dans l'intérieur de ces cheminées et issues d'un très bon effet et s'emploie d'une façon générale.

On songera avec profit à employer comme moyen énergique de ventilation, surtout pour les ateliers inférieurs, toutes les issues pouvant former colonne d'aspiration telles que les cages d'escaliers, les cages des monte-charges, etc.

Quand tous ces moyens ne sont pas encore assez énergiques on a recours à la ventilation artificielle qui s'obtient au moyen d'appareils spéciaux nommés ventilateurs. Parmi ces appareils dont les systèmes sont nombreux, nous indiquerons le ventilateur à force centrifuge, les ventilateurs à moyenne ou à haute pression dont l'emploi est surtout utile dans certaines industries : les fabriques de produits chimiques, les fabriques d'engrais, etc. enfin les ventilateurs hélicoïdaux très utiles lorsqu'il faut déplacer de grands volumes d'air à faible pression.

A côté de la ventilation, il faut aussi tenir compte de la température et du degré hygrométrique de l'air, certains genres de travaux donnant lieu à une dessiccation et un échauffement de l'air. Pour remédier à ces inconvénients on peut refroidir et humecter l'air par projection dans l'atelier même, des jets d'eau, ou faire passer l'air nécessaire à la ventilation dans des chambres dites de réfrigération où il acquiert les propriétés convenables.

b. Chauffage. Éclairage.

Le chauffage et l'éclairage sont aussi des conditions d'hygiène de premier ordre. Pour le chauffage, quel que soit le genre du travail, nous constaterons que le meilleur mode est le chauffage à la vapeur. On devra donc y avoir recours toutes les fois que cela sera possible et employer pour chaque industrie les appareils les plus convenablement appropriés.

Quant à l'éclairage, il se fait naturellement par les fenêtres qui devront être disposées le mieux possible pour le travail de l'ouvrier ; pour l'éclairage artificiel le meilleur procédé est sans contredit l'éclairage électrique par lampes à incandescence qui possède entre autres les avantages suivants : nul éclat éblouissant, facilité d'obtenir des intensités modérées, faible proportion des

rayons chimiques, lumière faiblement orangée favorable au fonctionnement de l'œil ; fixité et dégagement de chaleur presque nul, danger d'incendie presque totalement écarté, avantages que ne possèdent pas l'éclairage au gaz, et les différents modes d'éclairage similaires.

c. Poussières et leurs effets sur les ouvriers.

Les poussières sont une des principales causes s'opposant à la bonne hygiène des ouvriers industriels. Il est peu d'industries en effet dans lesquelles il n'existe pas de poussières et lors même qu'elles ne sont pas toxiques elles sont une source de maladies ou d'accidents très nuisibles à la santé des ouvriers.

On peut diviser les poussières en :

- Poussières minérales ;
- Poussières végétales ;
- Poussières animales.

D'une façon générale les poussières donnent lieu à des maladies que M. Layet a dénommées Nosoconioses et agissent sur l'organisme de trois façons différentes, par dépôt, par absorption dans les poumons et par absorption dans les voies digestives ; il faut aussi ajouter l'action spéciale sur les yeux. Par suite des dépôts de poussières sur le derme, il se produit des irritations qui deviennent bientôt de l'eczéma, des furoncles ou des pustules ; l'absorption dans les voies respiratoires et digestives donnent lieu également à des irritations pouvant être suivies d'ulcération.

Les moyens préservateurs des poussières industrielles peuvent être généraux ou spéciaux.

Comme moyen général nous devons citer en premier lieu la ventilation qui non seulement a pour but dans ce cas de renouveler l'air, mais encore d'expulser la presque totalité des poussières nuisibles ; cette ventilation sera naturelle ou artificielle suivant les besoins de l'industrie, mais elle doit être telle qu'elle favorise le plus complètement possible l'expulsion des poussières et alors qu'une aspiration de bas en haut ou *per ascensum* réussit surtout avec les poussières ténues et légères ; l'aspiration de haut en bas ou *per descensum* est, au contraire, la seule qui doive être appliquée avec les poussières lourdes. Indépendamment de ces moyens généraux, nous devons considérer les procédés spéciaux qui répondent aux indications plus ou moins variées du problème hygiénique, c'est ainsi que l'on trouve des aspirateurs de poussières, des collecteurs et des recueil-poussières.

Ces différents moyens de préservation des poussières ne s'adressent qu'à la salubrité même de l'atelier et ne visent pas particulièrement les ouvriers ; or, par le mode de travail certains d'entre eux sont plus exposés que d'autres, il convient donc de leur fournir des moyens puissants et spéciaux pour leur rendre le travail moins pénible et on peut leur donner avec profit des masques protecteurs dont l'emploi combiné aux procédés spéciaux doit assurer d'une façon presque parfaite la bonne hygiène industrielle de ces ouvriers.

d. Vapeurs nuisibles.

En dehors des poussières, l'atmosphère des ateliers est souvent viciée par des dégagements de gaz et de vapeurs provenant de la fabrication ; généralement ces dégagements ne constituent pas pour les ouvriers qui les respirent une intoxication proprement dite, mais à la longue leur action nuisible sur l'économie se manifeste et il devient très utile de pouvoir soustraire l'ouvrier à ces malaises.

VAPEURS NITREUSES

Le dégagement des vapeurs nitreuses se rencontre dans beaucoup d'industries et pour ne citer que les principales, nous mentionnerons les fabriques d'acide azotique, de nitro-benzine, les raffineries, les teintureries, etc.

L'action des vapeurs nitreuses peut être passagère et est caractérisée par la constriction de la gorge, la toux, les douleurs dans la poitrine et quelquefois des coliques ; si l'action se prolonge on ressent une vive irritation des bronches, vomissements, puis le délire, des convulsions et enfin la mort peut survenir.

VAPEURS DU CHLORE

Le gaz chlore et ses homologues se dégagent très abondamment dans certaines industries telles que la fabrication des produits chimiques du chlore, le blanchiment et la fabrication de la soude : de même que pour les vapeurs nitreuses, suivant la quantité de gaz absorbée, les phénomènes sont plus ou moins complexes et peuvent aller de la simple toux à la mort.

VAPEURS SULFUREUSES

Ces vapeurs se rencontrent assez fréquemment dans les industries et plus spécialement dans les industries du blanchiment.

L'inhalation de ces vapeurs peut être toxique ou

simplement irritante ; elles provoquent la toux, puis à la longue des angines, laryngites, catarrhes, des broncho-pneumonies, des dyspepsies.

Certains auteurs Carminati, Hirt, Greets, les considèrent comme peu dangereuses puisque d'après eux un ouvrier pourrait vivre sans troubles respiratoires dans un milieu contenant 70/0 d'acide sulfureux (1). D'autres et principalement Zeller le considèrent comme très dangereux, et d'après cet auteur, il peut amener la mort par des effets analogues à ceux de l'oxyde de carbone (2).

VAPEURS AMMONIACALES

Les vapeurs ammoniacales peuvent provenir d'un grand nombre de causes et se rencontrent dans beaucoup d'usines. Absorbées en petites quantités elles ne paraissent pas incommoder mais si la dose, est un peu forte, il se produit une irritation générale des muqueuses avec suffocation, vomissements : ces accidents disparaissent assez vite. Seule l'action des vapeurs ammoniacales sur les yeux dure plus longtemps et donne lieu à des ophthalmies spéciales.

e. Travail à la chaleur.

Les différentes conditions de travail des ouvriers sont aussi importantes à considérer et font également partie de l'hygiène des ateliers.

Ainsi le travail à la chaleur exige des ouvriers forts et vigoureux, car à l'effet calorifique qu'ils subissent, il faut ajouter la fatigue, l'excès de sueur, qui mettent vite hors de travail des ouvriers débiles. Ce genre de travail est particulier à certaines industries, telles que les forges, hauts-fourneaux, les fondeurs, les verriers, etc.

Les accidents à craindre sont les brûlures, les explosions, les chutes, les rhumatismes produits par le refroidissement trop brusque du corps. Enfin la chaleur exerce une action particulière sur la vue et provoque généralement des cataractes.

f. Travail à l'humidité.

Un grand nombre d'ouvriers sont exposés dans les usines au travail à l'humidité : les raffineurs, les blanchisseurs, les teinturiers, les fabricants de produits chimiques, etc.

C'est principalement sur la peau que s'exerce l'influence de l'eau ou des solutions salines, provoquant des rhumatismes, des altérations du derme,

(1) Ueber Vergiftung mit schweifliger, Säure. Inaugural Abhandlung Tübingen, 1872.

(2) Annales d'hygiène, tome XX, 2^e série, 1863.

des gerçures, des crevasses ; de plus, à la longue, le travail dans un milieu humide apporte des troubles généraux et principalement un ralentissement des phénomènes de nutrition.

g. *Travail au milieu du bruit.*

Les conséquences d'un séjour prolongé au milieu du bruit sont physiques et se portent spécialement sur l'ouïe qui s'atrophie peu à peu et peut arriver jusqu'à la surdité.

h. *Travail dans l'air comprimé et dans les souterrains.*

Ces deux modes de travaux sont tout à fait spéciaux et le premier est très rare ; quant au second il se rapporte exclusivement à l'industrie minière. L'absence de lumière, d'air pur, l'humidité constante, les émanations nuisibles, les poussières qui se dégagent dans les galeries des mines communiquent aux ouvriers un malaise général connu sous le nom de « maladie des mineurs ».

Indépendamment de cette affection les ouvriers sont exposés plus particulièrement aux diarrhées, dyssenteries, fièvres, névralgies, bronchites et aux accidents manuels dus à leur genre de travail.

(A suivre)

R. ROBINE.

REVUE DES PROGRÈS DANS L'INDUSTRIE DES EXPLOSIFS

Les explosifs dans l'exploitation minière (Suite).

Dans son rapport adressé à Sir Vivian Majendie, inspecteur général des explosifs, le capitaine Cooper-Key a examiné expérimentalement les conditions à imposer aux explosifs employés dans les mines grisouteuses. Les conclusions du savant capitaine semblent condamner d'une façon définitive l'emploi de la poudre ordinaire dans lesdites mines. Que l'on se rappelle toutefois que les conclusions du capitaine ne sont après tout que des conclusions d'expériences effectuées dans certaines conditions choisies et que malgré leur importance, elles ne doivent être considérées que comme des indications fort intéressantes sans doute, mais non comme des conclusions générales.

Les expériences de Cooper-Key ont été faites avec un gaz inflammable ayant pour composition 9 0/0 de gaz d'éclairage et 91 d'air atmosphérique.

En Allemagne par contre, des essais analogues pour l'admissibilité des divers explosifs à l'emploi dans les houillères sont effectués avec un mélange renfermant 2 1/2 0/0 de gaz carburé des mines avec une certaine proportion de poussière de charbon (2 litres). La charge à expérimenter est invariablement de 500 gr. alors qu'à Woolwich le capitaine Cooper-Key a proportionné les charges de manière à produire égalité d'expansion dans l'intérieur des blocs. Bref les essais de Woolwich ont été effectués dans un ensemble de conditions spéciales. Aussi avant d'être définitivement fixé, serait-il bon d'unifier les divers essais.

En ce qui concerne les quantités d'explosif brisant et de poudre ordinaire nécessaires pour produire un effet identique sur la houille grasse, 3 parties 1/2 d'explosif brisant sont équivalentes à 8 parties 3/4 de poudre. Ceci d'après le rapport du conseiller des mines Dröge de Saarbrücken. Malgré cela il y a loin d'avoir économie dans l'emploi de l'explosif brisant, attendu que son prix est beaucoup plus élevé que celui de la poudre.

D'ailleurs les Allemands continuent à expérimenter ces questions avec un zèle digne d'éloge. La *Berg und Hüttenmännische Zeitung* du 5 août 1898 publie un ensemble de recherches récentes effectuées sur l'inflammabilité de mélanges à grisou. Les *Annales des mines* de Paris renferment également de nombreuses études relatives à ce sujet, en particulier sur les divers moyens pour reconnaître les proportions de grisou dans l'air des mines. Nous en reparlerons prochainement.

Armsand Explosives d'août cite l'admissibilité pour l'emploi dans les mines à grisou d'une série d'explosifs du type de la gélignite :

British Gelignite, *Electronit* n° 2, *Elephant Brand Gunpowder*, *Kynoch Gelignite*, *National Gelignite*, Poudre à l'oxalate (*Oxalate blasting powder*, *Sun Gelignite*).

Bristlich Gelignite renferme entre 6,22 0/0 et 58 0/0 de nitroglycérine absolument pure avec 5-3 0/0 de nitrocellulose de grande pureté, 31-26 0/0 de nitrate de potasse et 9-6 0/0 de sciure de bois, le tout dûment incorporé pour empêcher toute exsudation.

Electronite n° 2 se compose de 96-94 0/0 d'azotate d'ammoniaque neutre et de 6-40 0/0 de sciure de bois et d'amidon sans autre addition.

Elephant Brand Gunpowder renferme de 76-74 0/0 de salpêtre, de 15 1/2 à 14 1/2 0/0 de charbon de bois, de 11 à 9 0/0 de soufre.

Kynoch Gelignite comprend 63 à 54 0/0 de nitroglycérine purifiée, 5-30/0 de nitrocellulose, 34-26 0/0 de nitrate de potasse, 9-6 0/0 de sciure de bois avec ou sans 1 0/0 de chaux.

Nahnsens Gelignite se compose de 63-54 0/0 de nitroglycérine, 5-3 0/0 de nitrocellulose, 34-26 0/0 de nitrate de potasse, 10-6 0/0 de sciure de bois et 0,5-0 0/0 de chaux.

National Gelignite se compose de 64-56 0/0 de nitroglycérine, 6-4 0/0 de nitrocellulose, 32-24 0/0 de nitrate de potasse, 9-5 0/0 de sciure de bois et de 0,5 0/0 de chaux.

La poudre à l'oxalate renferme de 73-69 0/0 de nitrate de potasse avec 15 1/2-12 0/0 de charbon de bois et 16 1/2-13 1/2 d'oxalate d'ammoniaque.

Sun Gelignite renferme 59-57 0/0 de nitroglycérine, 3-2 de nitrocellulose, 31-25 0/0 de nitrate de potasse et 10-8 0/0 de sciure de bois.

Pour tous ces mélanges, il importe que les produits employés soient excessivement purs. La nitrocellulose (nitrocoton) doit avoir été lavée avec un soin extrême.

On remarque la grande analogie de composition entre *British*, *Kynoch*, *Nahnsens*, *National* et *Sun Gelignite*.

Néanmoins la préparation mécanique peut leur avoir donné des propriétés différentes.

Ainsi qu'on le voit ce n'est qu'en dernier lieu que les explosifs à la gélignite ont été admis officiellement en Angleterre. Cela tient aux accidents produits par leur emploi dans les premières tentatives. Comme toutefois ces accidents sont surtout dus à des maladresses, on ne peut pas dire que la gélignite est plus dangereuse que les autres produits. Ou même si l'on admet qu'elle est réellement un peu plus dangereuse, on ne peut pas nier que son énergie est supérieure à celle des dynamites à Kieselguhr.

En ce qui concerne le mélange à l'azotate d'ammoniaque il a l'inconvénient d'être hygroscopique comme tous les produits similaires. Cela nécessite l'emploi de cartouches spécialement imperméables. Quand de tels mélanges absorbent de l'humidité, leur énergie baisse forcément dans de fortes proportions. En outre le mélange « faisant prise » devient difficile à faire détoner.

Le gouvernement Autrichien comme fabricant d'explosifs pour l'industrie privée.

Alors qu'en Angleterre la moitié des explosifs employés par la guerre et la marine est fabriquée

par l'industrie privée, la situation va être tout différente en Autriche où le gouvernement fabrique non seulement ses explosifs de guerre, mais même les dynamites et les explosifs de sûretés employés dans l'industrie minière, ou ne va pas tarder à le faire de façon générale. En effet le gouvernement autrichien vient d'établir une manufacture de poudre sans fumée destinée à la fabrication rapide en temps de guerre, mais devant en temps de paix fabriquer les explosifs employés dans l'industrie en particulier dans les mines. C'est chose facile à exécuter dans un pays où le gouvernement a le monopole de la fabrication des explosifs. Toutefois il y a eu toute une étude, car on ne pouvait violer les brevets des industriels.

Il s'agissait donc de rechercher des compositions ayant la puissance voulue, n'étant la propriété de personne et possédant les qualités de sûreté requises. Un comité de militaires autrichiens, comprenant entr'autres le colonel Philippe Hess et les capitaines Zigall et Grotowski, s'occupa de cette question d'explosifs techniques. On reconnut que des mélanges satisfaisant aux conditions requises pouvaient être obtenus de façon bien simple en prenant ceux préconisés il y a une dizaine d'années par la Commission française des explosifs et contenant environ 90 0/0 d'azotate d'ammoniaque et 10 0/0 de fulmicoton. Pour peu que la charge employée ne dépasse pas 100 g., ces explosifs ne présentent aucun danger même dans les mines grisouteuses.

C'est ce qui a été mis en évidence par les essais effectués dans les houillères de Machrigh Ostran et de Segen Gotten en opérant avec de l'air chargé de différentes proportions de grisou et de poussière de charbon. Néanmoins il importe d'observer quelques règles. Il faut éviter de surcharger un trou de dimension donnée, il faut toujours bourrer. La mise en feu doit être centrale, on doit donner la préférence aux détonateurs dits électriques, aux détonateurs à percussion de Tirmann, aux détonateurs à friction de Lauer. L'emballage des explosifs destinés aux mines à grisou ne doit pas être capable de contribuer à l'ignition; le papier-étain employé parfois est à rejeter. C'est le papier-parchemin qui semble le plus convenable.

Naturellement quand la proportion de grisou devient trop forte, quand elle dépasse par exemple 1 1/2 0/0 aucun explosif ne peut être employé. Alors il faut avoir recours aux moyens purement mécaniques pour l'abattage de la houille.

Ayant déterminé la catégorie d'explosifs à livrer à l'industrie, le gouvernement autrichien fit étudier les méthodes d'analyse technique commerciale et chimique de ces mélanges explosifs. En ce qui concerne l'examen de la stabilité chimique on peut employer soit l'iodure de potassium, soit la diphénylamine. L'essai de l'influence de la chaleur s'effectue en chauffant en tube scellé à une température de 130° 135°. Enfin on a reconnu l'avantage qu'il y a à produire des zones dites humides dans les houillères, de 50 en 50 m. de distance. Une certaine proportion d'humidité dans l'air prévient ou limite la propagation des coups de grisou par le tirage des mines.

Puisque nous parlons de l'Autriche, mentionnons les décisions de la section des explosifs au Congrès de chimie de Vienne. Cette section s'est prononcée en faveur de l'établissement d'un comité international pour l'unification des méthodes techniques d'essai des explosifs. Pour notre part, nous avons à constater qu'il existe beaucoup de ces comités, mais que jusqu'à présent, ils n'ont pas produit de grands résultats. Nul doute, il y a parmi les membres des gens excessivement savants et distingués, mais la représentation n'est pas générale. Au Congrès de Vienne la plupart des membres étaient autrichiens, allemands ou français. Parmi les experts en explosifs il y avait Sørensen de Copenhague, Lobry de Bruyn d'Amsterdam, Rising de San-Francisco, mais un seul fabricant d'explosifs et encore de poudre noire ordinaire. Cette commission internationale ne représenterait qu'une faible portion de l'élément de l'industrie des explosifs. Le gouvernement allemand est trop pratique pour aller donner tous ses renseignements à une commission; le gouvernement français tient à avoir l'air de posséder mille recettes les unes les plus merveilleuses que les autres; le gouvernement autrichien est tout disposé à ne rien laisser ignorer, mais il ne faut pas oublier qu'ici l'Autriche est à la fois producteur et marchand. Des règles émanées d'une telle commission auraient l'inconvénient d'entraver le développement de l'industrie privée.

Les manufactures d'explosifs appartenant à des particuliers ont un intérêt suffisant pour ne pas perdre de vue les essais techniques, l'étude de la stabilité, etc. Comment veut-on fixer des règles générales devant être employées pour tous ces produits déjà compliqués, mais que toutes les nouvelles recherches vont rendre de plus en plus com-

pliquées. Nous ne croyons pas à l'Etat-providence, mais bien à l'initiative privée à laquelle il faut attribuer une bonne partie des progrès.

EUG. ACKERMANN.

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

Accumulateurs en cuivre et zinc

Dans la *Elektrotechnische Rundschau* Geibel parle de l'emploi de l'élément cuivre et zinc comme accumulateur, dans tous les cas où une dynamo paraîtrait trop coûteuse ou trop difficile à monter.

La production de courant à l'aide de l'élément cuivre et zinc est beaucoup trop coûteuse, par la formation de zincate de soude, produit qui n'a pas grande valeur.

Mais en employant cet élément comme accumulateur, c'est-à-dire en envoyant dans celui-ci un courant qui est opposé au courant que l'élément produit lui-même, la chose est toute différente. Le zincate de soude est décomposé, le zinc se posant sur l'électrode de zinc, tandis qu'avec l'oxydation du cuivre il y a formation d'une solution de soude.

L'élément au cuivre-zinc, s'obtient en imprégnant des plaques de charbon d'azotate de cuivre, en chauffant jusqu'à transformation de l'azotate en protoxyde de cuivre, puis après refroidissement, plaçant l'électrode au protoxyde de cuivre dans une solution alcaline à proximité d'une électrode en zinc.

Cet élément employé comme accumulateur aurait donné de bons résultats sur la ligne de tramways de Hagen.

Présence de l'argon dans des gaz combustibles et dans une source d'eau bouillante

Suivant *Engineer* l'argon a été constaté par Ramsay dans les gaz combustibles s'échappant de la source d'Allhuser dans le Middlesborough.

En Islande également, dans les gaz d'une source d'eau bouillante à Reykjavik on a trouvé jusqu'à 1,14 0/0 d'argon.

Jusqu'à présent il ne semble nullement que l'argon puisse jouer un rôle important dans l'économie animale, si ce n'est comme diluant de l'oxygène.

EUG. ACKERMANN.

BIBLIOGRAPHIE

Les terres rares. *Minéralogie, Propriétés, Analyse*, par P. TACCHOT. 1 volume in-8 carré de 343 pages, avec 6 figures, cartonné à l'anglaise. Prix : 5 fr.

Cet ouvrage fixe le détail des connaissances physiques et chimiques que l'on possède actuellement sur les métaux des terres rares. Leurs applications à l'éclairage et le grand nombre de documents qu'elles fournissent à l'analyse en font un sujet d'une puissante actualité scientifique. L'auteur a divisé son ouvrage en trois parties.

1^o La partie *minéralogique*, comportant un tableau des minéraux des terres rares, l'étude détaillée des principaux d'entre eux, en particulier des sables monazités qui sont actuellement exclusivement employés à la fabrication des manchons incandescents, et enfin un aperçu sur la situation géographique des principaux gisements ;

2^o La partie *générale*, dans laquelle se trouve la description de chacun des métaux rares, et de leurs sels à acides minéraux et organiques ;

3^o La partie *analytique*, comprenant tout ce que l'on sait actuellement sur les différentes méthodes de fractionnement et de séparation, les caractères analytiques des différents métaux rares et, enfin, les divers procédés d'analyse de produits commerciaux, nitrate de thorium, précipité de thorium, sables monazités, manchons à incandescence, etc.

En résumé, cet ouvrage est utile aux chimistes et à tous ceux qu'intéressent les découvertes récentes et les travaux remarquables de MM. Delafontaine, Etard, Lebeau, Langfeld, Moissan, Urbain, etc., sur ce point de la chimie moderne où se spécialisent chaque jour de nouvelles et fécondes industries.

Revue scientifique N° 19. — La vision des couleurs, par M. Franck P. Whitman. — La divination chez les Cambodgiens (*suite*), par M. Adhémar Leclère. — La mesure des masses de quelques groupes binaires, par M. A. Muller. — De la méthode en étymologie, par M. Adrien Timmermans, etc.

Revue générale des sciences pures et appliquées N° 20. — Le Danube austro-allemand et les projets de jonction de ce fleuve avec le Mein, l'Elbe et l'Oder. 2^e partie : *Jonction avec l'Elbe et l'Oder*, par M. B. Auerbach. — L'état actuel de la biologie et de l'industrie des éponges. 2^e partie : *L'industrie et le commerce des éponges*, par M. J. Godefroy. — Revue annuelle d'anatomie, par M. H. Beauregard, etc.

BREVETS D'INVENTION

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

278 061 18 mai 1898. — **Nicolas Basset.** — **Méthode de traitement de la cellulose.**

Au lieu d'employer l'acide sulfurique concentré, on se

sert d'acide sulfurique, de densité moyenne, dans les limites de 5 à 22° B., soit de 1,037 à 1,180 de densité.

La matière brute, contenant la cellulose, est lavée, puis, au besoin, débarrassée des matières étrangères nuisibles, comme les azotates, les chlorures, les iodures, les bromures, etc. On la divise ensuite à l'aide d'un moyen mécanique quelconque ; mais, on ne doit pas perdre de vue que le traitement de la cellulose a pour but de la rendre soluble et que le premier degré de la solubilité se rencontre dans la dextrine. Cette action se produit, dans ce sens, à tous les degrés d'acidulation, pourvu que la température ne dépasse pas + 50 à + 60°. A l'ébullition, la plus grande partie de la dextrine se change en glucose.

On peut établir une série de cuves, en nombre variable : dans la cuve n° 1, on introduit mille parties d'acide sulfurique à 1,18 de densité, par exemple ; puis, on élève la température au point convenable, par un moyen quelconque, vapeur, feu nu, etc.

Si l'on veut obtenir du glucose, on pousse la température jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient pendant une heure et demie, en renouvelant les surfaces par le brassage.

On fait alors passer le liquide dans la cuve n° 2 ; on chauffe, après y avoir introduit la dose nécessaire de matière première, égale à celle de la première cuve.

On continue ainsi jusqu'à la dernière cuve.

La solution dissolvante doit alors avoir agi sur une proportion de matière égale à 9 ou 10 fois le poids de l'acide employé.

Le liquide, sorti de la série, est une solution sulfurique dans laquelle on a de l'acide, de la dextrine et du glucose, dans une certaine proportion d'eau. On le fait passer dans une cuve d'ébullition, où il est étendu d'eau, jusqu'à ce que la densité soit tombée à un point correspondant à 10 ou 11 0/0 de richesse organique, soit à 27° B. à froid, ou l'équivalent à chaud ; on porte ensuite à l'ébullition pour achever de transformer la dextrine en glucose.

Après une heure et demie d'ébullition, la transformation est ordinairement terminée. Le liquide est neutralisé par le calcaire ou la craie en poudre, filtré, puis soumis à la fermentation alcoolique, avec les précautions habituelles.

278 076 — 18 mai 1898. — **Société dite : Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrication.** — **Nouveau procédé de production d'un produit dérivant du tanin.**

La combinaison de la gélatine avec le tanin est putrescible par suite de la présence de l'eau contenue dans la matière brute. Mais, si on élimine cette eau en chauffant le précipité à 100°, on obtient un produit stable et imputrescible.

Voici la meilleure manière d'opérer :

La gélatine tannique, obtenue en précipitant 10 litres de solution de gélatine à 1 0/0 à l'aide de 2 litres de

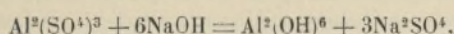
solution de tanin à 5 0/0, est isolée par filtration, lavée à l'eau pour éloigner l'excès de tanin et pressée. La masse est alors broyée et étendue en couche mince. On la laisse reposer, à la température ordinaire, pendant à peu près 24 heures environ, soit pendant le temps voulu pour qu'un échantillon ne se fonde plus au bain-marie. Pour éliminer les dernières traces d'humidité, on peut finalement chauffer à une température plus élevée, mais ne dépassant pas 150°. Le produit, résultant de cette opération, est une poudre blanche, tirant faiblement sur le jaune et ne possédant aucune odeur, ni aucun goût.

278 092 — 20 mai 1898. — **Société Hagemann et C^{ie}.**

Procédé de fabrication d'un nouveau genre de celluloïd.

En vue de la fabrication de ce nouveau genre de celluloïd, on fait dissoudre de la nitrocellulose — qui peut renfermer 50 0/0 d'eau et qu'il suffit, par conséquent, de presser sans la soumettre à un séchage — dans de l'acétone ou d'autres dissolvants; ou bien, on la transforme avec ces dissolvants en une masse consistante. On ajoute ensuite, en agitant, ou en malaxant, du sulfate d'alumine en solution aqueuse concentrée, qui se combine avec la solution de nitro-cellulose en une masse homogène, translucide et malaxable. Dans cette masse, on introduit graduellement, en agitant ou en malaxant constamment, une solution de soude concentrée jusqu'à ce que la neutralité soit obtenue, ce que l'on peut reconnaître par le passage presque subit de la masse dans un état de friabilité plus grande.

D'après la formule de réaction :



l'hydrate d'alumine est précipité quantitativement et à l'état de division moléculaire.

Cette masse renferme alors de la nitrocellulose, de l'hydrate d'alumine, du sel de Glauber et de l'acétone, ou le dissolvant qu'on a employé. Ces deux derniers composants doivent être éliminés, ce que l'on peut obtenir facilement en délayant la masse avec de l'eau; la nitrocellulose reste alors en combinaison intime avec l'hydrate d'alumine, sous la forme d'une masse granuleuse que l'on peut presser ou soumettre à l'action de la force centrifuge, tandis que le sel de Glauber et l'acétone passent dans l'eau d'où ils peuvent être totalement éliminés par des lavages répétés. L'acétone est récupéré de l'eau de lavage par distillation, tandis que le sel de Glauber se sépare en cristaux, purs du résidu de la distillation.

La combinaison obtenue de la nitrocellulose avec de l'hydrate d'alumine (nouveau celluloïd à l'état brut) est séchée, puis gélatinisée de la manière bien connue, par exemple avec de l'acétone camphré ou non, ou avec de l'alcool camphré, etc. On transforme ensuite le produit en blocs par une compression énergique, d'après les procédés ordinaires, ou on le soumet directement au mou-

lage de tous objets voulus. Plus la quantité incorporée de camphre est grande, plus le produit final est mou et plastique; si l'on renonce complètement à l'emploi du camphre, on obtient un nouveau celluloïd très dur, qui ne possède cependant qu'une faible plasticité à chaud.

La combustibilité de ce nouveau celluloïd est relativement très faible; sa fabrication ne présente aucun danger d'explosion ni d'autre sorte.

278 128 — 21 mai 1898. — **Archibald Campbell.** — **Perfectionnements dans les bouteilles pour en garantir l'inviolabilité.**

Le goulot de la bouteille est muni intérieurement d'un filet permettant de visser un bouchon; la partie inférieure du filet est continuée par un goulot lisse dans lequel s'engage un bouchon formé de deux parties, assemblées au moyen d'un disque en métal inoxydable, ou en matière plus dure que le bouchon.

Ce disque est aussi destiné à recevoir l'effort d'une tige servant à pousser le bouchon dans la bouteille, lorsqu'on veut ouvrir cette dernière.

Une des deux parties du bouchon porte une plaque, destinée à recevoir un nombre, ou toute autre inscription.

Cette plaque, à l'instar d'un coupon ou d'une prime, peut avoir une certaine valeur de façon à ce que l'acheteur soit intéressé à reporter la bouteille au marchand, après l'avoir vidée.

Le bouchon est, de préférence, en verre ou en porcelaine; il porte un trou servant à l'écoulement du liquide, trou qui est fermé par un bouchon.

Il est muni d'une partie supérieure plate et de deux petites oreilles facilitant le vissage du bouchon; sa partie inférieure est légèrement concave, de façon qu'en poussant le double bouchon, le liquide en excès puisse se déverser dans ce petit espace.

La bouteille, remplie du liquide à garantir, on pousse le double bouchon, puis on visse l'autre bouchon que l'on cire d'une façon quelconque.

Pour avoir le liquide, on est forcé de pousser de haut en bas le double bouchon: l'ouverture devient libre et l'on peut verser. Dans leur chute, les deux parties du bouchon ne peuvent se séparer et l'on voit que, si la plaque a une valeur suffisante, l'acheteur a intérêt à reporter la bouteille au marchand, puisqu'il ne pourrait s'en servir pour aucun autre usage.

278 266 — 25 mai 1898. — **Martin et David.** — **Procédé et appareil pour la fabrication de silicates alcalins.**

L'objet principal de ce brevet est la construction d'un four spécial, dans lequel on peut obtenir une température de 2 000°, ce qui permet d'obtenir facilement des silicates de soude et de potasse destinés à nombre d'emplois, par exemple, à remplacer l'huile dans les couleurs,

à servir de préservatif contre l'incendie, à la fabrication des papiers, à celle des indiennes, surtout dans la nuance rouge, au durcissage des pierres poreuses et dans beaucoup d'autres industries.

Par ce système, le prix de revient du silicate est notablement réduit. Le four résiste très longtemps et le silicate liquide se produit en même temps par la chaleur perdue du four, sans avoir besoin d'une pression de vapeur, qui doit être installée à part du four de fusion et présente des dangers d'accidents, qui sont évités ici.

Les compositions, destinées à produire le silicate, varient naturellement selon l'emploi qu'on désire en faire. Les bases de ces compositions sont ordinairement : la soude (carbonate), la potasse et le sable blanc.

274 190 — 19 janvier 1898. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C^{ie}.** — Procédé pour la production d'albumoses.

Cent kilogrammes de chair hachée sont mélangés avec 2.000 litres d'eau et 30 kg. d'acide oxalique dans un vase clos émaillé, muni d'un agitateur. Le mélange est alors chauffé jusqu'à 90° et agité, à cette température, pendant environ 15 heures. Au bout de ce temps, le liquide est neutralisé à l'aide de chaux, chauffé au bouillon et filtré.

La solution filtrée, qui représente un liquide d'une couleur jaune pâle, est purifiée d'après une des méthodes connues ; enfin, elle est évaporée.

La poudre jaune, ainsi obtenue, représente un mélange des diverses sortes d'albumoses connues.

Au lieu d'employer un vase clos, on peut aussi chauffer le mélange dans un vase ouvert ; à la place de chair, on peut également se servir de toute autre sorte d'albumine animale ou végétale.

L'acide oxalique peut être remplacé par un autre acide organique quelconque.

278 587 — 4 juin 1898. — **Karl Elbs et Abraham Wülfig.** — Procédé de réduction électrolytique de nitrobenzol, de nitroanisole et de nitraniline anisique, ainsi que de leurs homologues, en corps azoïques et corps hydrazoïques.

Le nitrobenzol et quelques-uns de ses homologues, ainsi que l'nitroanisole, avaient déjà été réduits par l'électrolyse en corps azoïques et en corps hydrazoïques. Mais, l'addition de potasse ou de soude caustiques donnait, dès le début, une grande alcalinité au liquide cathodique. Le liquide, fortement alcalin, est cependant très préjudiciable à la résistance des diaphragmes ; d'autre part, il favorise la formation d'impuretés résineuses et il présente enfin l'inconvénient de diminuer, dans une mesure considérable, le pouvoir dissolvant de l'alcool et des autres dissolvants analogues par les corps nitrosés.

On peut remédier à cet inconvénient en renonçant complètement à l'addition d'un alcali et en rendant électrolytiquement conductrice la solution du corps nitrosé,

servant de liquide cathodique, par l'addition d'un sel alcalin neutre d'un acide organique, par exemple, l'acétate de soude.

Dans les cas où une séparation de l'électrolyte en liquide cathodique et en liquide anodique est absolument nécessaire, on emploie, comme liquide anodique, un sel alcalin quelconque dont les anions ne fournissent pas de produits nuisibles, par exemple, le sulfate ou le carbonate de soude, en solution aqueuse.

Les cathodes se composent de plaques ou de tissus métalliques en fer ou en nickel ; dans ces conditions, la réaction s'effectue très librement dans la chaleur, c'est-à-dire de façon que la réduction du corps nickelé en corps azoïque s'opère beaucoup plus énergiquement que la réduction ultérieure en corps hydrazoïque. Ce fait permet, d'une part, de réaliser sans difficulté la formation des corps azoïques comme produits intermédiaires et, d'autre part, d'exécuter l'ensemble du procédé de réduction avec une grande célérité ; car, la quantité d'électricité nécessaire à la réduction en corps azoïque, peut être admise, sans aucune perte de courant, avec une densité de courant représentant un multiple de celle nécessaire à la transformation en corps hydrazoïque. La transformation d'un corps nitrosé dans le corps azoïque correspondant exige une durée de 20 à 30 minutes, et la transformation subséquente dans le corps hydrazoïque n'exige qu'une durée de 20 à 30 minutes.

Le procédé terminé, après distillation, s'il est nécessaire, d'une partie du dissolvant, les produits se cristallisent dans un état de pureté presque complet ; les corps hydrazoïques peuvent être transformés directement en benzidine.

Comme dissolvant pour les corps nitrosés, on peut employer, en dehors de l'alcool éthylique, d'autres alcools, tels que l'alcool méthylique et des cétones gras, tels que l'acétone, ainsi que des mélanges de ces substances.

EXEMPLE. — On fait dissoudre 1 kg. de m-nitroaniline et 1/4 kg. d'acétate de soude dans 8 kg. d'esprit de vin de 50 à 60°. On traite cette solution dans le compartiment de la cathode, d'abord avec 770 ampères-heure, à une densité de courant de 1.000 à 2.000 ampères par mètre carré (transformation en m-diamidoazobenzol), puis avec 200 à 220 ampère-heure, à une densité de courant diminuant de 200 à 100 ampères par mètre carré (transformation en m-diamidohydrazobenzol). Lorsqu'il s'agit d'obtenir le m-diamidoazobenzol, on laisse refroidir le liquide cathodique d'après l'arrivée de 770 ampères-heure ; le corps azoïque se cristallise alors en aiguilles orangées, avec un rendement de 90 0/0 de la quantité théorique. Pour la fabrication du m-diamidohydrazobenzol, le corps hydrazoïque, difficilement soluble, se sépare presque entièrement, pendant l'arrivée du courant ultérieur, sous la forme d'une poudre cristalline sa bleuse.

L'hydrazoaniline (m-diamidohydrazobenzol), produit

inconnu jusqu'à ce jour, est une poudre blanche, composée de pyramides microscopiques d'un grand pouvoir réfringent ; elle fond à 131° C., est difficilement soluble dans l'alcool et est presque insoluble dans l'eau et l'éther. Au moyen de l'acide chlorhydrique, elle se transforme facilement en m-diamidobenzidine chlorhydrique, produit identique à celui obtenu au moyen de la dinitrobenzine et décrit par Täuber.

278 675 — 7 juin 1898. — **Société dite : Acién-Gesellschaft für Aniline Fabrication.** — **Nouveau procédé de production de dérivés de l'acétamide.**

Cette Société a découvert qu'on peut produire des dérivés de l'acétamide à l'aide d'un nouveau procédé consistant à faire agir la chloracétamide sur des sels d'alcali, soit de phénols substitués ou non, soit d'acides carboniques de la série aromatique.

Un certain nombre de ces dérivés a déjà été préparé par d'autres procédés beaucoup plus compliqués.

La réaction se produit d'après les formules générales :

$X.OM + Cl.CH^2COAzH^2 = MCl + X.O.CH^2COAzH^2$,
 $X.COOM + Cl.CH^2COAzH^2 = MCl + X.COO.CH^2COAzH^2$,
 dans lesquelles X représente un reste aromatique, M un métal de la série des alcalis comme, par exemple, le potassium, le sodium, etc.

Pour mieux faire comprendre ce procédé, voici quelques exemples :

9,4 kg. de phénol sont chauffés, pendant 6 heures, au bain-marie et au réfrigérant ascendant avec 47,6 kg. d'alcool à 99 0/0, 19 kg. de lessive de potasse à 29 0/0, et 9,35 kg. de chloracétamide. On ajoute 200 litres d'eau, on rend la solution fortement alcaline à l'aide de lessive de potasse, on sépare par filtration les cristaux déposés, on les lave à l'eau dans laquelle on les fait cristalliser par adjonction de charbon animal.

Le produit forme des lamelles incolores qui se fondent à 101°-102° c. il est identique à la phénoxyacétamide, préparée par Fritzsche.

En remplaçant le phénol par 12,4 kg. de gaïacol, on obtient la gaïacoxylacétamide, inconnue jusqu'ici. Elle forme des aiguilles incolores, d'un point de fusion de 137-139°.

En remplaçant le phénol par 14,4 kg. d'a-naphtol ou de β -naphtol, on obtient l'a-naphtoxylacétamide (lamelles incolores ; point de fusion : 155°) ou la β -naphtoxylacétamide (aiguilles incolores ; point de fusion : 147°). Ces deux corps ont déjà été préparés par Spica, en partant des éthers et des acides α et β -naphtoxylacétique.

On peut arriver, par cette méthode, à la préparation d'un grand nombre de corps, dont la plupart étaient auparavant inconnus.

278 596 — 4 juin 1898 — **Sprengstoff et Carbonit.** — **Procédé pour la fabrication de matières explosives.**

Ce procédé a pour but de fabriquer des matières explosives moins brisantes et de les rendre analogues, dans

leur action, à la poudre de mine, sans nuire en rien à la dilatation maxima des gaz de combustion.

Il consiste à remplacer, dans les explosifs, les matières dites carbonifères, entièrement ou en partie, par de la farine de blé, de l'amidon, de la dextrine, de la gomme adragante, de la gomme élastique, de la colle ou d'autres matières analogues, lorsqu'elles n'existent pas déjà, ou bien à ajouter aux explosifs de petites quantités de ces matières et à faire gonfler ces mélanges dans l'eau et à les transformer, à froid ou à chaud, en une colle.

En humectant les mélanges qui contiennent ces matières agglutinantes avec de l'eau, puis en chauffant et en pressant la masse pâteuse pour lui donner, en la roulant, la forme de bâton, tubes, ou autres formes analogues, ou bien la forme de tourteaux qu'on peut alors couper et granuler, de la matière connue et employée pour la granulation de la poudre sans fumée, on obtient des matières explosives en mélange intime et d'un grain quelconque. Les matières explosives granulées, ainsi obtenues, peuvent ensuite être vernies, d'une manière analogue à celle employée pour la fabrication de la poudre, avec des vernis, des laques de nitrocellulose, ou bien graphitées et polies.

Ainsi, le carbonite de carbone connu, composé comme suit :

25 0/0 de nitroglycérine,
 34 — d'azotate de potasse,
 38,5 — de farine de froment,
 1 — d'azotate de baryte,
 1 — de farine de tan,
 0,5 — de soude

peut être transformé, en ajoutant de 5 à 10 0/0 d'eau, en chauffant et en séchant, en une masse agglutinante parfaitement homogène, dont ce procédé ne modifie pas la composition. Avant le séchage on peut donner au carbonite, transformé en colle, une forme quelconque et le granuler. Ensuite, le carbonite, transformé en colle et granulé, peut être laqué ou graphité et poli dans un tambour à polir. Le carbonite, fabriqué de cette façon, a une durée de combustion considérablement plus longue que le carbonite ordinaire, de sorte que son effet devient analogue à celui de la poudre. Les essais de la mesure de la durée explosive ont démontré qu'elle est presque quadruple de celle du carbonite ordinaire et presque égale à celle de la poudre.

On peut traiter, de la même manière, les matières explosives à la nitroglycérine, qui contiennent de l'azotate d'ammoniaque, de potasse, de soude, de baryte, etc.

278 467 — 1^{er} juin 1898 — **Walter Nageli** — **Système de bouchage hermétique et durable des bouteilles et récipients quelconques.**

Voici les revendications du docteur Nageli :

1° Un procédé de bouchage, imperméable, des bouteilles, à l'aide de liège, ledit procédé étant caractérisé par l'interposition d'une couche intermédiaire de matière entre les deux moitiés de bouchon, qui a été divisé

en deux, ladite matière intermédiaire pouvant, sous l'influence de la pression et le cas échéant, sous l'action d'un chauffage simultané, pénétrer dans les pores des parties adjacentes de liège.

2° Un mode de réalisation pratique du procédé de la revendication (1), dans lequel la couche de matière intermédiaire est rendue antiseptique.

3° Un bouchon, servant dans le procédé revendiqué en (1), constitué par une partie inférieure et une partie supérieure, celles-ci étant reliées entre elles par un fil métallique.

4° Un mode particulier de réalisation pratique du procédé de la revendication (1), dans lequel un papier ou un morceau de tissu sont imprégnés de la substance imperméabilisante.

278 749 — 10 juin 1898 — Axel Krefting — Perfectionnements dans la fabrication de produits organiques de prix des plantes marines (algues).

Après avoir traité les herbes marines par des matières chimiques convenables, les avoir dissoutes et filtrées, il faut les précipiter.

Au lieu d'acide sulfurique, dont le coût et le transport sont quelquefois dispendieux, on peut obtenir la précipitation par électrolyse.

La matière organique se dépose sur le pôle positif et peut être enlevée facilement de l'anode par des moyens mécaniques, tandis que le métal alcalin peut être retiré par les moyens employés ordinairement dans l'électrolyse des sels, par exemple, en employant du mercure comme cathode. De cette façon, la lessive alcaline, qui est nécessaire pour dissoudre les herbes marines ou l'acide de varech, peut être régénérée.

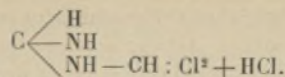
Au lieu d'électrolyser la solution de plantes marines seules, on peut aussi ajouter différents sels, dans le but de réduire la résistance électrique de la solution. Dans ce cas, l'effet de l'électrolyse est secondaire; lorsqu'on ajoute, par exemple, du sulfate de soude à la solution d'herbes marines, le courant électrique décompose le sel de telle façon qu'il se forme de l'acide sulfurique à l'anode et du métal, à base de soude, à la cathode. Ensuite, l'acide sulfurique précipite la matière organique de la solution.

On peut également ajouter des chlorures à la solution d'herbes marines, afin de blanchir la matière organique précipitée. Il se forme alors, à l'anode, de la chlorine, qui blanchit la matière organique.

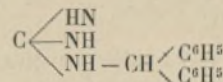
Par ce traitement on obtient un double résultat économique: économie d'acide sulfurique et régénération de la lessive alcaline.

278 951 — 16 juin 1898 — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et C^{ie}. — Procédé pour la préparation de bases aromatiques à l'aide du sesquihydrochlorure de l'acide cyanhydrique.

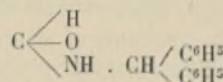
Le sesquihydrochlorure de l'acide cyanhydrique se comporte comme un composé de la formule suivante:



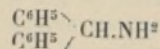
En employant cette substance dans la réaction de Friedel-Crafts, deux atomes de chlore sont remplacés par deux restes d'un hydrocarbure, d'un phénol, etc. On arrive, par exemple, au produit suivant:



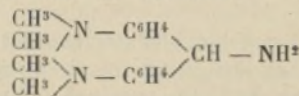
Par traitement de ces produits intermédiaires avec des alcalis d'abord, le groupe NH est remplacé par l'oxygène et on obtient, par exemple, la formylbenzhydramine:



En faisant bouillir ce produit avec des alcalis, le groupe formyle est éliminé et on arrive à la benzhydramine:



La réaction se fait d'une manière analogue avec des bases tertiaires; de la diméthylaniline, on obtient, par exemple, la leucobase de l'auramine:



qui se combine immédiatement avec une troisième molécule de diméthylaniline, sans formation de la leucobase du violet cristallisé.

L'emploi des amines tertiaires en présence de chlorure d'aluminium n'est pas nécessaire.

278 979 — 17 juin 1898 — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Procédé pour la production d'acides oxy-anthraquinonesulfoniques.

EXEMPLE 1. — Dissoudre dans:

100 kg. d'acide sulfurique fumant, contenant 20 à 40 0/0 d'acide anhydre;

10 kg. de diamidoanthraquinone 1:3 et ajouter, à la température ordinaire;

10 kg. de nitrite de sodium fixe, en ayant soin de bien agiter. Alors, chauffer pendant 2 à 2 heures et demie, à 100-130° c., verser la fonte dans de l'eau et précipiter par addition de sel marin.

L'acide anthrarufine-sulfonique ainsi obtenu, se dissout dans l'eau avec une teinte d'un jaune rougeâtre; la solution dans la soude caustique est d'un rouge bleuâtre. Dans l'alcool, il est insoluble. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une teinte d'un jaune rougeâtre qui, par addition d'acide borique, vire à un rouge cramoisi magnifique doué d'une forte fluorescence jaune rougeâtre.

L'acide anthrarufine-sulfonique teint la laine non mordancée en nuances jaunes; il forme une matière première de grande importance pour la production de matières colorantes.

En traitant, de la même manière, d'autres dérivés amidés de l'antraquinone, on obtient les produits correspondants. Ainsi, en remplaçant, dans l'ensemble(1) la diamidoantraquinone 1 : 5 par son isomère 1 : 3, c'est l'acide xanthopurpurine-sulfonique qui se produit et, en partant de la 1 : 8 diamidoantraquinone, il résulte un acide sulfonique et de la chrysazine.

EXEMPLE 2. — Dissoudre dans :

100 kg. d'acide sulfurique fumant, de 20 à 40 0/0 d'acide anhydre;

40 kg de monoamidoantraquinone et ajouter, à la température ordinaire ;

7,5 kg. de nitrite de sodium fixe.

Après avoir chauffé à 100-130° c., la fonte est traitée de la manière décrite dans l'exemple précédent.

La concentration de l'acide sulfurique fumant peut varier dans des limites assez larges, sans changer essentiellement le résultat.

279 147 — 23 juin 1898 — Albert Bloch. — Système de bouchage rendant la bouteille irremplissable.

On dispose une calotte avec un filetage pour être vissée sur un collier également fileté; celui-ci est formé de deux parties pour pouvoir embrasser le goulot de la bouteille en dessous du cordon. Les deux demi-colliers se réunissent par emboîtement de deux petits tenons.

Après vissage, on colle une étiquette en papier sur la calotte, ce qui garantit l'authenticité de la provenance.

Sur l'ajutage de sortie, on peut rapporter un chapeau, percé de trous et dont les pleins peuvent obturer les vides du dessus de l'ajutage.

Pour assurer le maintien du clapet sur son siège, même lorsque la bouteille est horizontale, on dispose un fil fin en spirale, qui fait ressort entre le croisillon et le disque.

Pour avoir un complément d'herméticité, on peut encore mettre un anneau de caoutchouc autour du tube; il fait joint entre le tube et l'intérieur du goulot.

279 052. — 24 juin 1898 — Lucien Pénierres. Conservation des bois par le formol.

L'inventeur conserve les bois et leur assure une grande durée, au moyen du formol, dénommé plus généralement « aldéhyde formique », ou de ses dérivés.

Le formol est introduit dans le bois soit par le trempage, soit par tous les procédés d'injection mis en usage.

Il y a longtemps que nous avons indiqué les propriétés antiseptiques du formol et son emploi pour la conservation des substances organiques.

Nous regrettons que l'inventeur ne donne pas la dose d'aldéhyde formique qui entre dans la solution avec laquelle il injecte ses bois.

278.789. — 22 juin 1898. — Eugène Turpin. — Poudre chloratée, avec ou sans flamme, dite « Pyrodialyte ».

Voici quelques formules de ces nouveaux explosifs, qui présentent des avantages considérables sur ceux que l'on emploie généralement.

Pyrodialyte extra-forte n° 0

Chlorate de potassium.....	82 gr.
Charbon végétal.....	5 »
Goudron neutre de gaz.....	40 »
Bicarbonate d'ammoniaque ou de soude.....	2 à 3

Pyrodialyte forte n° 1

Chlorate de potassium.....	80 gr.
Charbon végétal.....	6 »
Goudron de gaz.....	18 »
Bicarbonate d'ammoniaque ou de soude.....	3 à 4

Pyrodialyte lente n° 2

Chlorate de potassium.....	40 gr.
Azotate de sodium.....	40 »
Charbon végétal.....	5 »
Goudron de gaz.....	20 »
Bicarbonate de soude ou d'ammoniaque.....	4 à 5

Pyrodialyte lente n° 3

Chlorate de potassium.....	40 gr.
Azotate de potassium.....	40 »
Charbon végétal.....	5 »
Goudron de gaz.....	20 »
Bicarbonate de soude ou d'ammoniaque.....	4 »

Les pyrodialytes sans flamme sont surtout destinées aux mines grisouteuses. Voici leur composition :

I

Acéto-chlorate double de calcium et de potassium.....	35 gr.
Chlorate de potassium.....	45 »
Charbon végétal.....	5 »
Goudron de gaz.....	18 »
Bicarbonate d'ammoniaque ou quadroxalate d'ammoniaque, ou bicarbonate de sodium.....	15 »

II

Chloro-bichromate double de potassium et d'ammoniaque.....	35 gr.
Azotate de potassium, ou de sodium, ou d'ammonium.....	40 »
Chlorate de potassium.....	15 »
Baryte hydratée à 10 H ² O ou bicarbonates ou oxalates quelconques....	15 »

- | | |
|---|--------|
| Charbon végétal | 5 » |
| Goudron de gaz | 18 » |
| III | |
| Chlorate de potassium | 65 gr. |
| Charbon végétal | 3 » |
| Goudron | 12 » |
| Bicarbonate d'ammoniaque ou quadroxalate d'ammoniaque | 25 » |
- 278.032. — 17 mai 1898. — Charlopin. — Système d'appareils et procédé de fabrication d'oxygène pur par les hypochlorites, pour tous les besoins industriels.
- 278.089. — 18 mai 1898. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication d'acides o-et p-nitrobenzylaniline sulfonique et de leurs homologues.
- 278.186. — 23 mai 1898. — Raison commerciale chimique Fabrik Griesheim. — Procédé de purification des alcalis caustiques.
- 278.102. — 20 mai 1898. — Société Kalle et Cie. — Perfectionnements apportés dans la fabrication des aldéhydes benzoïques ortho-substitués.
- 278.116. — 20 mai 1898. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication de matières colorantes azoïques en partant de l'acide picramique.
- 278.031. — 17 mai 1898. — Société anonyme d'explosifs et de produits chimiques. — Appareil exploseur pour le tirage des mines par l'électricité.
- 278.163. — 21 mai 1898. — Kildebrand. — Mélanges d'explosifs.
- 278.098. — 20 mai 1898. — Bornemann. — Procédé pour la fabrication d'un savon blanc donnant une dissolution claire et pure dans la benzine.
- 278.141. — 21 mai 1898. — Répin. — Emploi de l'huile d'*elaecocca*, solidifiée par la chaleur, pour incorporer au caoutchouc, à la gutta-percha et aux autres gommes élastiques naturelles.
- 278.029. — 27 mai 1898. — Procédé perfectionné de la production d'un produit alimentaire.
- 278.233. — 21 mai 1898. — Société Boldt et Vogel. — Filtre avec garniture en étoile.
- 278.359. — 27 mai 1898. — Pëniakoff. — Perfectionnements apportés à la fabrication des alcalis caustiques à l'aide des aluminates alcalins.
- 278.498. — 23 mai 1898. — Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. — Procédé de fabrication d'acides penta et hexaxyanthraquinone disulfonique.
- 278.282. — 25 mai 1898. — Société dite: Actien. — Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de teinture à l'aide de matières colorantes teignant le coton sans mordants.
- 278.278. — 25 mai 1898. — Boyd. — Perfectionnements apportés aux explosifs.
- 278.338. — 26 mai 1898. — Société L. Durand, Huguenin et Cie, et M. Barbier. — Préparation d'un nouveau parfum appelé « *Ianthone* ».

- 278.455. — 2 juin 1898. — Desmazières. — Perfectionnements dans les appareils à distiller, pour le travail des matières amylacées.
- 278.497. — 1^{er} juin 1898. — Sarby. — Perfectionnements dans les chambres pour la fabrication du blanc de plomb.
- 278.530. — 2 juin 1898. — Wegelin. — Procédé et appareils pour l'obtention d'un noir de fumée de poids spécifique élevé.
- 278.667. — 7 juin 1898. — Leclerc. — Produit destiné au nettoyage des meubles, dénommé « *Encaustique Leclerc dit le Merveilleux* ».
- 278.682. — 10 juin 1898. — Eycken, Leroy et Moritz. — Appareil et procédé pour l'obtention d'acide sulfureux gazeux pur et sous pression au moyen de pyrites et autres minerais sulfurés.
- 278.609. — 6 juin 1898. — Société pour l'industrie chimique à Bâle. — Production d'acides naphtacéolsulfoniques et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent.
- 278.527. — 2 juin 1898. — De Stubeurguch. — Procédé pour l'obtention d'un explosif fixé à base de nitrate d'ammoniaque.
- 278.585. — 4 juin 1898. — Tourneur. — Indicateur et régulateur de densité.
- 278.703. — 2 juin 1898. — Société dite: Rheinische-Westfälische Sprengstoff Actien-Gesellschaft. — Procédé pour la fabrication des tissus de coton nitré à l'aide de fils nitrés.
- 278.725. — 9 juin 1898. — Bremer. — Procédé pour rendre solubles des substances albumineuses et pour préparer des produits albumineux solubles.
- 278.757. — 10 juin 1898. — Reese. — Procédé et appareil pour séparer des liquides des produits chimiques ou des matières dissoutes ou finement divisées en suspension.
- 278.828. — 13 juin 1898. — Société Apotheker Ludwig Sell et Cie. — Procédé de fabrication d'un nouveau produit au moyen de la saligénine.
- 278.908. — 15 juin 1898. — Société Corse pour le traitement des bois. — Perfectionnements apportés à la fabrication des jus ou extraits destinés à la tannerie ou à la teinture.

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^{ie}.