

# 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° 116.

TOME X.

AOUT 1899

## LE DÉPOILAGE DES PEAUX

Procédé Pullman

Les peaux destinées à être transformées en cuir doivent être débarrassées des poils qui les recouvrent. Leur *épilage* ou *dépoilage*, s'obtient par des procédés, qui varient suivant la nature des peaux et le genre de cuir qu'on veut préparer.

Pour le cuir molleterie, qui doit conserver une certaine souplesse, l'épilage s'obtient en maintenant les peaux, convenablement dégorgees et désaignées, dans des pelains formés par un lait de chaux, jusqu'à ce que le poil puisse s'enlever facilement par un ébourrage au couteau.

L'action du bain de chaux sur la peau est assez complexe; Il y a lieu, en effet, de tenir compte de l'action de la chaux, des micro-organismes qui se développent dans les pelains et du carbonate d'ammoniaque résultant de l'action des bactéries sur la matière animale solubilisée. La chaux et le carbonate d'ammoniaque gonflent la peau et les bulbes du tissu pileux et permettent l'enlèvement mécanique des poils, les alcalis agissent aussi conjointement avec les bactéries en solubilisant une certaine quantité de coriine, qu'on expulse de la peau avec l'excès de chaux et de carbonate de chaux, par le travail à la querce, sur chevalet, et par le travail de rivière.

Dans les peaux dépoilées dans les pelains de chaux, les fibres de la peau, débarrassées de la matière agglutinante sont divisées en fibrilles sur lesquelles, pendant l'opération du tannage, le tanin, se fixe, en formant sur chaque fibrille une sorte de gaine élastique, qui donne aux cuirs molleterie la souplesse et les qualités demandées à cette sorte de cuir.

Le temps nécessaire pour obtenir le dépilage par les pelains de chaux varie selon la force des pelains en chaux caustique, et avec la température ambiante. Par une addition au bain de chaux, de soude caustique ou de sulfure de sodium on est arrivé à diminuer notablement la durée de l'opération; mais alors les poils sont plus ou moins détériorés et les bourres ne conviennent plus pour la confection de certains tissus grossiers. D'autre part les peaux épilées à la chaux nécessitent un travail à la querce très soigné pour expulser mécaniquement, avec les matières animales solubilisées, le carbonate de chaux retenu dans la peau, et le savon calcaire résultant de l'action de la chaux sur les matières grasses de la peau. Le travail de rivière, pendant lequel les peaux sont soumises à l'action de l'eau courante, ne suffit pas toujours pour entraîner complètement les sels calcaires et les alcalis et il peut résulter d'une purge incomplète de graves inconvénients dans la suite du

tannage, si l'on n'a pas la précaution de compléter le travail de rivière par le séjour des peaux dans des passements morts, assez acides pour dissoudre les traces de chaux et saturer les alcalis.

Pour les peaux destinées à la fabrication du cuir fort, du cuir à semelles, l'épilage s'obtient par le procédé dit à l'échauffe ; dans ce procédé les peaux sont suspendues dans des chambres où l'on entretient une température d'environ 50 degrés et où l'atmosphère est saturée d'humidité. Dans ces conditions il se produit à la surface des peaux une fermentation ammoniacale qui détruit le bulbe du tissu pileux, et permet l'ébourrage de la peau par des moyens mécaniques, avec le sable et le couteau sourd. Les peaux ébourrées par ce procédé sont moins aptes à absorber le tanin que les peaux traitées à la chaux, parce que les fibres de la peau ne sont pas débarrassées de leur matière agglutinante ; de là la nécessité de gonfler la peau dans des bains acidifiés par l'acide sulfurique et de prolonger considérablement la durée du tannage et du séjour en fosses.

Le débouillage au moyen du bain de sulfure de sodium est utilisé par un lait de chaux additionné de soude caustique.

Le mélange de chaux et d'orpin (sulfure d'arsenic), est employé pour l'épilage des petites peaux.

MM. J. et S. Pullman, de Londres, ont breveté récemment un procédé pour le dépoilage des peaux qui est basé sur l'emploi de solutions de soude et de chlorure de calcium, pour remplacer les pelains à la chaux.

Dans ce nouveau procédé, les peaux convenablement préparées sont placées, avec une solution contenant environ 1 % de soude hydratée, dans un tambour qui fait 20 tours à la minute ; la température est maintenue à 35° Celsius et le tambour est mis en mouvement pendant 3 heures. Les peaux sont ensuite retirées du tambour et suspendues pendant quelque temps afin de permettre au liquide d'égoutter, puis on les remet dans le tambour avec une solution à 1/2 % de chlorure de calcium, où elles sont agitées pendant une demi heure à la température de 35° Celsius.

La concentration des solutions et la durée de l'opération varient suivant la nature des peaux à traiter ; le dépoilage s'obtient ordinairement en cinq heures, alors que l'épilage dans les pelains de chaux demande de 15 jours à trois semaines ; ce nouveau procédé comporterait donc une économie de temps très importante.

Le chlorure de calcium, en pénétrant dans les

peaux gonflées par la solution de soude caustique, forme par double décomposition du sel marin et de la chaux caustique qui se dépose dans l'intérieur de la peau. Ces matières sont expulsées facilement de la peau par des trempages dans l'eau, ou par agitation dans un tambour avec de l'eau tiède et l'on comprend que dans ces conditions la purge soit obtenue rapidement et complètement, puisque la peau n'est pas chargée de carbonate de chaux, comme cela a lieu pour les peaux sortant des pelains de chaux.

La quantité de chaux précipitée dans les peaux peut être réglée d'une manière précise pour convenir à n'importe quelle classe de cuirs ou de peaux ; les peaux ne peuvent être surchargées de chaux même si on les laisse pendant plusieurs jours dans la solution de chlorure de calcium, et l'on évite les taches de chaux, dits coups de chaux, les brûlures de chaux, les égratignures et autres tares habituelles dues à la négligence dans le travail des pelains à la chaux et ce procédé supprime les résidus de chaux, dont il est souvent difficile de se débarrasser.

M. le *Dr* Partker, qui a étudié ce nouveau procédé, dit que la graisse naturelle de la peau n'est pas, comme dans le procédé ordinaire, transformée en savon insoluble, mais en un savon soluble qui se produit d'abord et qui se dissout à la purge en enlevant aux peaux leur graisse, ce qui empêche la production de cuirs gras. Les réactions qui interviennent dans le procédé Pullman peuvent laisser quelque doute sur ce dernier point ; en effet le savon sodique formé dans la première partie de l'opération, et qui reste dans la peau, doit se transformer en savon de chaux insoluble au contact de la solution de chlorure de calcium.

M. le *Dr* Parker estime que, par le procédé Pullman, les peaux les plus lourdes peuvent être dépoilées en un laps de temps qui varie entre 8 et 12 heures et que par ce procédé on évite la solubilisation d'une partie de la substance de la peau et la perte du poids qui en résulte, qu'il y aura une économie considérable d'eau dans les tanneries et que les eaux des purges ne seront plus à redouter pour la pollution des rivières et des ruisseaux.

Nous sommes très portés à admettre que le procédé Pullman peut être employé avantageusement au dépoilage de certaines peaux, comme les peaux de chamois, les peaux hongroyées et peut-être pour le mégis, mais il nous semble difficile d'admettre que ce procédé puisse produire les mêmes effets que les pelains de chaux pour les cuirs de molleterie et pour tous les cuirs spéciaux où l'on ne vise pas seulement

un dépoilage plus ou moins rapide de la peau, mais encore et surtout une préparation de la peau qui la rende apte à l'absorption du tanin par suite de la solubilisation des matières qui agglutinent les fibres et d'une certaine quantité de coriine, qui se trouve expulsée avec l'excès de chaux lors du travail au cheval. Il y a évidemment, par le procédé d'épilage à la chaux, une perte de la matière de la peau ; *mais cette perte de matière est normale* et elle ne peut être évitée, qu'aux dépens de la qualité du tannage.

Pour nous, beaucoup de mécomptes arrivés en tannerie, ont pour cause et point de départ le mode d'épilage. Dans la préoccupation d'activer l'opération du dépoilage, et d'éviter une perte de matière animale, on a perdu de vue que les phénomènes qui se passent dans les pelains de chaux sont très complexes, que les bactéries (1) qui s'y développent ont pour action de solubiliser une certaine quantité de matière animale en déterminant dans toutes les parties de la peau une production de carbonate d'ammoniaque qui agit conjointement avec la chaux pour solubiliser la coriine qui agglutine les fibres et s'oppose à la division des fibres en fibrilles de plus en plus déliées sur lesquelles le tanin pourra se fixer ultérieurement.

Une peau épilée et gonflée à la soude caustique, ou au sulfure de sodium, ne se trouve pas dans le même état qu'une peau épilée après un séjour de trois semaines dans les pelains de chaux et leur tannage ne s'effectuera pas dans les mêmes conditions. C'est là un point sur lequel il est important d'attirer l'attention des tanneurs, parce qu'il expliquera dans bien des cas les mécomptes que certains ont rencontrés, lorsqu'ils ont cherché à modifier les anciens procédés pour arriver à un tannage accéléré.

Un des avantages secondaires du procédé Pullman serait de supprimer les résidus des pelains de chaux qui peuvent être encombrants. Comme ces fonds de pelains constituent une matière fertilisante assez riche, ils trouvent facilement leur utilisation comme en-

(1) Dans les confits de crottes de chien, qui sont employés pour la préparation des peaux destinées aux hongroyages et à la mégisserie, nous avons isolé un micro-organisme anaérobie en forme de microcoque et des bactéries qui ensemencées dans des bouillons de culture à 35° C solubilisent la gélatine en produisant du carbonate d'ammoniaque.

Après 24 heures de culture nous avons trouvé 0,119 d'ammoniaque formé par litre ; 0,255 après 72 heures et 0,340 après 120 heures de chauffage à 35 degrés centigrades.

Dans les confits de chiens, comme dans les pelains de chaux, il se développe donc des micro-organismes solubilisant la gélatine et produisant du carbonate d'ammoniaque au dépens de la matière azotée de la peau.

grais pour les terres avoisinant les tanneries. Sera-t-il aussi facile de se débarrasser des solutions salées résultant du dépoilage par le procédé Pullmann et les tanneries qui ne peuvent envoyer leurs eaux à l'égoût pourront-elles, sans entraîner la pollution des eaux, évacuer à la rivière des eaux salées et contenant forcément une certaine quantité de chlorure de calcium ?

Le procédé Pullmann est présenté par les intéressés comme plus économique que le procédé à la chaux ; c'est là un point sur lequel il paraît nécessaire d'être renseigné exactement. Bien que le chlorure de calcium soit considéré comme un résidu de peu de valeur nous ne voyons guère que les soudières travaillant par le procédé Solvay qui puissent en fournir en quantité. Il ne faut pas songer à employer du chlorure de calcium solide car le prix de ce produit à l'état anhydre est assez élevé et il faudra avoir recours à des solutions plus ou moins concentrées, dont le prix de transport en touries est à prendre en considération. Quant à la soude on peut se servir de la soude caustique à 70/72 0/0 que le commerce livre dans des fûts en tôle.

En résumé, le procédé Pullman nous paraît devoir intéresser l'industrie des cuirs et mériter une sérieuse étude pratique ; son emploi pour la fabrication du chamois, du cuir hongroyé paraît devoir être avantageux surtout s'il n'endommage pas les poils et les laisse en un état qui permette de les utiliser pour la confection du feutre et autres tissus grossiers.

FERDINAND JEAN.

## Contributions à l'analyse des cuirs

Par T. PALMER et M. WILLENZ

Au point de vue pratique, il y a lieu de distinguer, dans le commerce des cuirs, des cuirs pour semelles notamment, le *poids apparent*, c'est-à-dire le poids sur lequel se basent les transactions commerciales, et le *poids réel*, c'est-à-dire le poids réellement utilisé.

Le *poids réel*  $P_r$  peut être considéré comme le poids d'un volume exactement déterminé  $v$  et l'on aura.

$$P_r = v.$$

Dans l'échantillon de cuir à examiner, on découpe une pièce quadrangulaire, soit, par exemple, un morceau de 30 centimètres de longueur sur 20 centimè-

tres de largeur (1). La surface S de ce morceau sera évidemment

$$S = 30 \times 20 = 600 \text{ centimètres carrés.}$$

On conçoit aisément qu'il serait fastidieux de par-tager l'échantillon en six cents carrés, mais

$$\sqrt{S} = \sqrt{600} = 24.5 \text{ centimètres carrés,}$$

fournit un moyen d'obvier à cet inconvénient, en ce sens qu'il permet de découper une série de parallé-logrammes ayant chacun 30 millimètres de longueur et 20 millimètres de largeur.

Mais il est très difficile, pour ne pas dire impossi-ble, de découper un certain nombre de parallélo-grammes parfaitement identiques, géométriquement semblables. Aussi, pour tourner la difficulté, décou-pons-nous, à l'aide d'un emporte-pièce, une série de petits ronds, ordinairement dix. Un morceau de cuir n'étant pas une substance bien homogène, nous pré-levons ces petits ronds de manière qu'ils représentent, autant que possible, la composition moyenne de l'échantillon examiné.

Ces petits ronds ont, avec l'emporte-pièce dont nous nous servons, un diamètre de 17 millimètres, et leur surface sera donnée par la formule bien connue

$$S = n^2 \times 0.7854$$

formule dans laquelle  $n$  représente le diamètre.

Nous déterminons alors, au moyen d'un palmer, sorte de compas à vis, l'épaisseur de chacun des petits ronds, en la mesurant, à cause de la non-ho-mogénéité du cuir, en deux places différentes, et, prenant la moyenne des chiffres obtenus, nous aurons Surface  $\times$  épaisseur = capacité cubique de  $x$  ronds.

D'autre part, connaissant le poids global des petits ronds découpés, le poids réel de l'échantillon examiné est

$$P_r = \frac{\text{poids de } x \text{ petits ronds} \times 100}{\text{capacité cubique de } x \text{ ronds}}$$

Donc : le poids réel est le poids de 100 centimètres cubes de cuir.

Un très grand nombre de déterminations du poids réel, faites sur des échantillons de cuirs provenant des sources les plus diverses et représentant tous les modes de tannage, nous permettent de tirer les conclusions suivantes.

(1) Ce n'est pas au hasard que nous choisissons ces dimensions : semblable pièce représente une semelle « technique », c'est-à-dire une quantité de cuir suffisante pour faire deux semelles entières.

Les meilleures qualités de cuirs pour semelles, cuirs à la préparation desquels des soins tout parti-culiers ont été donnés, ont toujours un  $P_r$  élevé, dé-passant 124. Certes, les cuirs dont  $P_r$  atteint 123, ou même 122 et 121, ne sont pas à rejeter à priori, mais on peut dire que, dans ces produits, les fibres ne sont pas bien enveloppées.

Le tannage rapide fournit des cuirs à  $P_r$  relative-ment bas, même lorsqu'on emploie, comme c'est ordinairement le cas, des jus très forts.

L'incrustation des fibres est imparfaite, ce qui est probablement dû à ce que, les peaux n'étant restées que peu de temps en contact avec le jus tannant, l'endosmose n'a pas eu le temps matériel d'avoir complètement lieu. Il y a lieu d'admettre que ces peaux sont colorées, superficiellement atteintes, plu-tôt que réellement tannées. Nous n'avons jamais eu l'occasion d'observer, avec ces sortes de cuirs, un  $P_r$  de beaucoup supérieur à 110.

Les mauvais cuirs montrent rarement un  $P_r$  supé-rieur à 85-87.

Enfin, nous croyons pouvoir affirmer que les cuirs dont  $P_r$  est situé entre 110 et 115 doivent éveiller le soupçon d'une charge, c'est-à-dire que ces cuirs sont additionnés de glucose, de chlorure barytique, de chlorure aluminique, de sulfate plombique, etc., produits qui ont pour but d'en augmenter artificielle-ment, pour ne pas dire frauduleusement, le poids.

D'une manière générale, on peut dire que le cuir produit dans une seule et même tannerie ne varie pas sensiblement, du moins par le fait du tannage pro-prement dit.

Nous avons dit plus haut un mot sur les cuirs char-gés, c'est-à-dire les cuirs imprégnés, après tannage, de certaines substances destinées à leur communiquer un poids factice.

Quoique lourds, ces cuirs ont une texture lâche, ils sont spongieux et absorbent activement l'humidité de l'air : leur coefficient d'absorption A est grand, tan-dis que leur poids réel est faible.

Nous entendons par coefficient d'absorption la quan-tité d'eau (en grammes) absorbée par le cuir pendant l'unité de temps (une heure) et divisée par le poids des matières extractives.

Nous dirons dès maintenant qu'il existe une rela-tion constante entre le poids réel et le coefficient d'ab-sorption :  $P_r$  est en raison inverse de A.

Voici quelques exemples à l'appui de cette proposi-tion :

P <sub>r</sub> .	A.
130.7	0.000174
129.4	0.000170
124.7	0.000215
95.1	0.000367
87.6	0.000384

Nous devons ajouter que cette règle souffre un certain nombre d'exceptions, mais la question étant encore à l'étude, nous ne sommes pas à même d'en dire davantage (1).

*Bulletin Assoc. Belge des Chimistes.*

## LE MERCERISAGE DES FIBRES TEXTILES (2)

Les progrès réalisés, ces dernières années, dans le travail des textiles, l'amélioration de leurs qualités et leur utilisation pour le tissage de tissus nouveaux ont été considérables.

Depuis dix ans s'est établie entre les industriels de tous les pays une sorte d'émulation de laquelle naissent chaque jour de nouvelles méthodes de blanchiment, d'apprêt, de teinture, tendant toutes à la production de nouvelles étoffes rivalisant avec la soie et présentant souvent son éclat et son aspect chatoyant.

C'est en Angleterre, il y a une soixantaine d'années (1844), que J. MERCER découvrit le procédé qui porte son nom : *Le Mercerisage*.

Comme pour la majorité des inventions, c'est au hasard que Mercer dut sa découverte : filtrant une lessive alcaline au travers d'un tissu de coton, ce chimiste remarqua qu'après avoir rincé l'étoffe, la partie mouillée par l'alcali s'était gonflée et était devenue translucide. — C'était le point de départ de tout un nouveau système de traitement que nous allons décrire sommairement.

De nombreux chimistes renouvelèrent l'expérience de Mercer et acquirent la conviction qu'il y avait dans cette action de la soude sur le filtre de coton une véritable réaction chimique pouvant être généralisée à la grande majorité des fibres végétales, comme le coton, le lin, la ramie, le jute et la cellulose de bois.

(1) Il convient de faire remarquer que les chiffres cités par MM. Palmer et Willen se rapportent à des cuirs n'ayant subi ni la mise au suif ni le corroyage ; car, ces opérations modifient très sensiblement la densité ou poids réel des cuirs et leur coefficient d'absorption.

F. J.

(2) *Garnet Industriel*.

Appliquée même aux fibres animales, comme la laine, les poils et les soies sauvages (voire même la soie chimique) la mercerisation a donné des résultats très intéressants, et nous croyons être agréable à nos lecteurs en résumant à leur intention les divers procédés mis en œuvre, actuellement, pour le mercerisage des différentes espèces de fibres.

*Coton.* — La simple immersion pendant quelques minutes des fibres du coton dans un bain de soude caustique (de 15 à 40° Baumé) suivie d'un lavage complet à l'eau pure ou chargée de savon et d'un séchage à l'étuve suffit à donner au coton une résistance, une souplesse et un brillant remarquables, et à rendre la fibre transparente et soyeuse.

Quantités de brevets ont été pris, mais tous, ou presque tous, sont basés sur l'emploi de la soude caustique ou de la chaux et du carbonate de soude, ce qui revient au même. Ils ne diffèrent entre eux que par le degré de concentration des lessives, la nature du dissolvant (eau, alcool ou dérivés), la température et la durée de l'immersion, la tension du fil et des modes spéciaux de lavage et de séchage.

La richesse alcaline de la lessive doit être d'autant moins grande que la température à laquelle on opère est plus basse. Entre 15 et 20° cent., la mercerisation réclame des lessives à 30° Baumé, tandis qu'à 0° cent., 12° Baumé suffisent.

Certains fabricants préfèrent opérer dans le vide ou dans un gaz inerte. Nous ne croyons pas qu'il y ait un grand avantage à opérer ainsi. Il est au contraire acquis que la tension du fil pendant et après l'immersion est un point très important. — Les fils mercerisés sans tension sont peut-être plus solides, tandis qu'une forte tension permet d'obtenir un brillant remarquable.

Les fils dits « *Similisés* » sont obtenus au moyen d'une tension aidée par une sorte de laminage entre des cylindres appropriés.

La maison Dolfus, Mieg et C<sup>ie</sup> excelle dans l'art du mercerisage et ses fils de coton sont à la fois solides et brillants.

Il est reconnu que pour obtenir le maximum de brillant, le laminage du fil doit se faire à l'état humide. Le lavage vient ensuite et enlève à la fibre l'excès d'alcali qu'il convient de neutraliser complètement par l'addition, dans le bain, d'une faible proportion d'acide chlorhydrique et, mieux, d'acide acétique. — Certaines substances contribuent à augmenter le lustrage : nous pouvons citer le collodium, la cire minérale en solution benzinique, une solution de soie dans le chlorure de zinc ou dans une lessive

alcoolique de soude. — Certains fabricants emploient « l'Huile Lustrale » (1) spécialité possédant la propriété d'être soluble dans les bains de lavage et de donner au coton, tout en lui conservant son éclat, une plus grande souplesse.

Nous avons dit que pendant l'immersion le coton gonflait et éprouvait un retrait considérable (20 à 25 p. 0/0) ; on évite cet inconvénient par l'emploi de la « Mercerine » (1) crème contenant de l'alcool, des hydrocarbures et un acide gras, probablement l'acide sébacique.

Certains industriels préconisent aussi l'emploi de la glycérine ou du silicate de soude employés en mélange avec la lessive de soude ou fixés séparément sur le fil avant son immersion.

Enfin, après avoir été lavée et rincée à fond, la fibre de coton est séchée soit au moyen d'un vaporisage sur rouleaux perforés, soit par un courant d'air chaud. Chaque praticien a son procédé et le conserve secret. — Nous pouvons cependant recommander plus particulièrement le vaporisage à basse température.

Les tissus de coton mercerisé acquièrent l'aspect chatoyant de la soie, s'ils sont calendrés au moyen de rouleaux gravés. On est même parvenu à recouvrir galvaniquement les rouleaux de l'empreinte de tissus de soie, ce qui permet d'obtenir d'une façon surprenante, l'illusion de la moire véritable.

Dans le même ordre d'idées se range la fabrication des crépons de coton ou de laine-coton ; il est aisé de comprendre qu'un tissu de coton muni de réserves spéciales prendra au mercerisage un crépage que le dessin des réserves et leur composition permet de varier à l'infini. — Les matières employées comme réserves sont les hydrocarbures, les gommes, l'amidon et quelques sels d'alumine, de zinc ou autres métaux.

Dans un prochain article nous étudierons l'application du mercerisage aux autres fibres textiles, et en particulier à la laine.

*Ramie.* — On ne mercerise pas, d'une façon spéciale, les fibres de la ramie ; elles le sont naturellement par les réactifs employés pour le dégomme et le blanchiment. Quel que soit le mode de préparation de la fibre, qu'on la retire du china-grass ou des tiges décortiquées, soit en vert, soit en sec, c'est presque toujours l'hydrate de soude qui est la base du bain de dégomme. Sous l'action de cet alcali, la

fibre se gonfle, et prend, tout en se dépouillant de sa gaine ligno-résineuse, un lustre nacré rivalisant avec celui de la soie.

La ramie subit donc une mercerisation obligée et les seuls perfectionnements constatés jusqu'ici, consistent à additionner, vers la fin du traitement, les bains d'un savon demi-formé ou d'une huile soluble complétant le travail de la soude caustique. Dans le Nord on emploie ordinairement la mercerine ; les usines Favier se servent préférablement de l'*Huile lustrale* (1), avec laquelle on obtient plus de souplesse et, en cas de teinture, un meilleur mordantage.

*Jute.* — La fibre de jute est, après celle du coton, celle que l'industrie textile a le plus d'intérêt à merceriser ; naturellement rugueuse et raide, elle acquiert par le traitement à la soude caustique des propriétés remarquables.

Ce *jute lanifié* (c'est ainsi qu'on le nomme après mercerisation), se raccourcit d'un tiers, se gonfle, s'égalise, devient souple et acquiert le toucher doux de la laine, si bien que, dans certains cas, il faut un œil très exercé pour le distinguer en mélange.

C'est à Roubaix que se pratique en grand la lanification des fibres de jute ; cela explique le bas prix de certaines étoffes pour tentures et ameublements manufacturées dans cette ville.

Les procédés de mercerisage de jute ne diffèrent pas considérablement de ceux employés pour le coton : un perfectionnement apporté récemment dans le traitement, consiste à faire bouillir préalablement la fibre dans un bain de décreusage, puis à la blanchir soit électriquement, soit au moyen de l'eau oxygénée. L'agent mercerisateur agit plus efficacement et la fibre devient plus souple, plus solide et plus laineuse.

*Laines artificielles.* — Avant de nous occuper de la question si importante du mercerisage et du chlorage de la laine, il convient de signaler rapidement les procédés ayant pour objet de donner à certaines fibres l'apparence et même les réactions de la laine.

Nous devons reconnaître que jusqu'ici les essais ont été timidement poursuivis et que les quelques manufacturiers chez lesquels ils sont exécutés le font dans le plus grand mystère. Par suite, les renseignements sont difficiles à se procurer ; toutefois, nous sommes heureux de pouvoir donner à nos lecteurs quelques détails sur les procédés mis en œuvre.

C'est le plus souvent la fibre de coton qui constitue la matière première des laines artificielles ; on traite

(1) Ces produits sont fabriqués par la Société Française des Lubrifiants, à Marseille.

la fibre soit avec de la *gélatine*, soit, préférablement, avec une solution d'*acide lanugénique*. L'*acide lanugénique* s'obtient assez économiquement en traitant les déchets de laine par la baryte caustique et en décomposant par l'*acide de carbonique* le résultat du traitement. Le coton, ainsi chargé de matière animale, est traité par un corps possédant la propriété d'insolubiliser cette matière ; les fibres chargées à la gélatine sont traitées par le tannin, l'alun ou le chrome ; celles chargées d'*acide lanugénique*, par l'*aldéhyde formique*. On mélange l'*acide* avec une solution d'*hexaméthylène diamine*, puis, une fois la fibre bien nourrie, on la vaporise ; l'*hexaméthylène* se décompose produisant l'*aldéhyde formique* qui fixe et insolubilise la charge.

Ainsi traité, le coton imite la laine, brûle comme elle, résiste dans certains cas à l'épauillage, à la carbonisation et possède l'immense avantage de se comporter à la teinture comme la laine, ce qui permet de l'employer dans les mélanges avant filature.

La manufacture de Novare (Italie) emploie un procédé consistant à traiter le coton par une solution de nitro-cellulose ; on obtient une teinture fort belle, mais les tissus sont très inflammables et des études sont actuellement poursuivies pour remédier à cet inconvénient.

Nous devons aussi signaler un procédé assez curieux qui consiste à fabriquer un tube filiforme en gélatine bichromatée ; on insolubilise ensuite cette fibre nouvelle au moyen des rayons solaires. Les échantillons qui nous ont été communiqués sont peu solides et démontrent que si ce procédé peut donner des résultats, ce ne sera qu'après d'importants perfectionnements.

Nous ne parlerons que pour mémoire de la soie artificielle (*soie Chardonnet*) et des essais faits avec des fibres de cellulose, xilolines, viscosines, pegamoïd, l'étude de ces nouveaux produits devant être, sous peu, l'objet d'articles spéciaux dans le *Carnet Industriel*

(à suivre).

ALBERT LEMOINE.

## SUR LA SÉPARATION QUANTITATIVE DU CÉRIUM

Par MM. G. WYROUBOFF et A. VERNEUIL,

« Un grand nombre de tentatives ont été faites pour trouver un procédé permettant d'extraire, à l'état de pureté, tout le cérium contenu dans un mélange de terres rares. Ces tentatives, purement empiriques, ont échoué et l'on en est réduit, comme par le passé, à des méthodes de fractionnements aussi fastidieuses qu'infidèles. Il semble même que les spécialistes de terres rares aient abandonné la solution du problème, car, depuis quelques années, on ne voit plus se produire que des procédés de dosage volumétrique, soit par oxydation de l'oxyde inférieur, soit par réduction de l'oxyde supérieur.

» Le problème est, en effet, fort complexe et ne peut être abordé utilement qu'après une étude approfondie des caractères chimiques des composés du cérium. Nous avons fait remarquer déjà que deux propriétés fondamentales, jusqu'ici inaperçues, caractérisaient le groupe des terres rares : leur polymérisation et leur faculté de contracter entre elles des combinaisons extrêmement stables.

» La connaissance exacte de ces corps condensés et de ces oxydes complexes permet de circonscrire très nettement le problème et de trouver sa solution.

Voici la marche que de nombreux essais nous ont montré être la plus avantageuse.

» A. Si le mélange des oxydes renferme plus de 50 pour 100 de  $Ce^{3+}$  il n'est plus attaqué par  $NO^2H$  ; il se dissout facilement, au contraire, lorsqu'on ajoute à l'*acide nitrique* de l'*eau oxygénée*, par petites portions (l'*eau oxygénée* peut contenir  $SO^3$  mais doit être rigoureusement exempte de  $P^{2+}$ ). La solution concentrée des nitrates est précipitée par l'*ammoniaque* et  $H^2O^2$ . On évapore au bain-marie, et l'on chauffe quelques instants à feu nu jusqu'à commencement de volatilisation de  $NO^2NH^4$ . On dissout dans  $NO^2H$ , on évapore à petit feu jusqu'à consistance sirupeuse, mais non jusqu'à cessation de dégagement de vapeurs acides. On dissout dans l'eau (150 cc. pour 0 gr. 5 d'oxyde), on fait bouillir ; on ajoute 1 cc. d'une solution à 5 pour 100 de  $SO^4(NH^4)^2$ . Le précipité qui se forme immédiatement est filtré, lavé et calciné au blanc, car ce n'est que vers 1500° qu'il abandonne complètement son *acide sulfurique*. Si l'opération a été bien conduite, il renferme 90 pour 100 du cérium total à l'état parfaitement pur. La liqueur filtrée est additionnée à chaud de 0 gr. 05 de

persulfate d'ammoniaque et de 1 cc. de solution d'acétate de soude à 50 pour 100. On fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur s'éclaircisse. On filtre, on lave, on calcine à haute température. On a ainsi le reste du cérium, toujours de couleur un peu chamois, car il entraîne quelques centièmes de son poids des autres terres. La liqueur filtrée, traitée par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, doit donner un précipité blanc ou presque blanc.

» B S'il y a moins de 50 pour 100 de cérium dans le mélange, l'opération se simplifie un peu. On traite les oxydes par  $\text{NO}^3\text{H}$  à chaud, on évapore à sirop et l'on continue comme ci-dessus.

» C. Enfin, s'il y a très peu de cérium (10 à 15 pour 100), ce qu'on reconnaît sans peine par la facilité avec laquelle le mélange se dissout dans  $\text{NO}^3\text{H}$ , on peut se dispenser de la première partie de l'opération et traiter directement la solution nitrique par quelques centigrammes de persulfate et un peu d'acétate de soude.

Ce procédé, qui au point de vue analytique peut être encore amélioré dans les détails, est en tous cas le seul jusqu'ici qui permette d'avoir du premier coup et avec la plus grande facilité la presque totalité du cérium existant dans un mélange quelconque de terres rares, à l'état absolument pur.

## SUR LES HUILES DE POISSON

Par le Dr W. Fahrion.

En fait d'acides gras saturés les huiles de poisson renferment à peu près exclusivement de l'acide palmitique, et aussi probablement séparément, une certaine quantité d'acide stéarique.

Comme acides non saturés se trouve dans les huiles de poisson un acide  $\text{C}^{17}\text{H}^{34}\text{O}^2$  (Asellinsaure) qui d'après les principes posés par Hazura fournit par l'oxydation avec du permanganate de potasse en solution alcaline un acide dioxymargarique ( $\text{C}^{17}\text{H}^{32}\text{O}^2$  ( $\text{OH}^2$ )) comme aussi un acide  $\text{C}^{18}\text{H}^{30}\text{O}^2$  (Jecorinsaure) qui ne suit pas la règle indiquée plus haut, mais subit de profondes décompositions par l'oxydation avec du permanganate de potassium avec formations d'acides gras volatils. Heyerdahl a trouvé dans l'huile de foie de morue jusqu'à 4 0/0 d'acide palmitique et en outre deux acides gras non saturés de composition  $\text{C}^{19}\text{H}^{36}\text{O}^2$  (Jecoleinsaure) et  $\text{C}^{17}\text{H}^{26}\text{O}^2$  (Terapinsaure).

D'après Ljubarsky, l'huile de phoque renferme

principalement de l'acide palmitique et comme acides gras non saturés de l'acide oléique et de la Phytostole ou Hypoageasaure  $\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^2$ . Par oxydation avec le permanganate de potassium ces deux derniers fournissent ensuite, aussi, un acide dioxymargarique qui apparaît d'abord par la réduction comme un mélange moléculaire d'acide dioxystéarique et dioxypalmitique. L'auteur a récemment repris ses recherches sur ces divers points, et déterminé d'abord les constantes d'une grande quantité d'huiles de poisson.

Les acides gras des huiles de poisson étant très facilement variables, avec augmentation de l'indice d'iode, par cela même la détermination des saponifiables; de l'indice d'Hehner, faite selon les méthodes usuelles, peut fournir des résultats inexacts; il conviendrait par conséquent que l'analyse des huiles de poisson soit faite de la manière suivante:

2-3 gr. d'huile de poisson, sont saponifiés avec 10-15 cc. d'une lessive de soude ou de potasse alcoolique bi-normale, dans une capsule de porcelaine, au bain-marie, et avec agitation. Après complète expulsion de l'alcool, le savon est dissous dans de l'eau chaude, la solution passée dans une boule à décantation et additionnée avec de l'acide chlorhydrique dilué après refroidissement on agite fortement avec 30-40 cc. d'éther de pétrole (à 75° éther de pétrole parfaitement volatil) et on laisse au repos toute la nuit.

La solution aqueuse est ensuite soutirée; l'éther de pétrole transvasé par en haut, les acides oxydés lavés à l'éther de pétrole, et la totalité des résidus de lavage mis dans une capsule de platine et évaporés au bain-marie. On obtient ainsi les acides gras avec le non saponifiable. Ils sont dissous dans 40-50 d'alcool et neutralisés avec une lessive aqueuse  $\frac{n}{2}$ .

La consommation en mg. de KOH calculée sur 1 gr. de substance donne la teneur en saponifiable. La solution neutre alcoolique aqueuse est agitée jusqu'à complet épuisement avec de l'éther de pétrole; les résidus de lavage sont eux-mêmes lavés avec 60 0/0 d'alcool et enfin séchés. On sait ainsi la quantité de non saponifiable et par calcul le poids moléculaire des acides gras. Les acides oxydés restés dans la boule à décantation sont dissous dans l'eau chaude, la solution est évaporée et séchée dans une capsule de platine et énumérée et la différence est calculée comme acides gras oxydés. La somme des acides gras, du non saponifiable et des acides oxydés, donne l'indice d'Hehner.

Tableau des résultats ainsi obtenus :

Numéros	Désignation	Couleurs	Indice d'iode	Nombre d'acé- dité	Nombre de Saponifiable	Indice d'Helner	Non- saponifiable	Acides oxydés	Acides gras	Poids molecu- laire des acides gras
							0/0	0/0	0/0	
1	Huile de poisson médicinale...	jaune clair	166.2	1.8	181.0	96.40	0.78	0.23	95.48	294.1
2	— de morue jaune brillant.	jaune	162.4	23.5	180.0	96.52	1.30	0.61	94.01	294.4
3	— de foie brune 1896.....	brune	140.6	30.9	174.2	95.46	1.50	1.29	92.67	298.2
4	— — 1897.....	—	159.8	139.9	174.2	97.05	1.91	1.49	93.65	301.0
5	Huile de sardine.....	jaune	191.7	19.2	185.2	95.60	0.48	0.61	94.51	285.7
6	—	rouge	167.9	21.7	177.2	96.55	1.01	1.35	94.19	297.7
7	—	jaune rougeâtre	160.9	4.6	179.5	97.08	0.63	0.94	95.51	299.5
8	Huile de <i>Stichlings</i> (?).....	jaune	162.0	21.6	181.5	95.78	1.73	0.62	93.43	287.4
9	Huile de Hareng.....	jaune brun trouble	123.5	44.6	178.5	95.64	0.99	1.59	93.06	291.9
10	Huile du Japon.....	jaune clair	164.0	10.8	185.8	95.52	0.52	1.16	93.84	282.8
11	—	jaune brun	157.6	34.2	189.1	96.58	0.67	0.75	95.16	281.7
12	—	jaune clair	135.7	12.3	181.4	97.04	0.82	0.41	95.81	295.7
13	—	jaune rougeâtre	108.5	34.5	180.0	93.82	0.86	0.62	95.34	296.6
14	—	jaune	100.1	28.2	183.8	96.51	0.79	0.40	95.23	290.2
15	Huile de requin.....	jaune clair	138.6	8.2	175.1	97.26	1.68	0.18	95.40	305.1
16	Huile de Thon.....	brun foncé	155.9	34.6	177.0	95.79	1.00	3.11	91.68	290.0
17	Huile d'Islande.....	rouge	160.8	46.4	181.0	94.84	1.68	0.63	93.53	289.4
18	Huile de Terre-Neuve.....	jaune clair	149.0	1.4	195.9	96.83	0.29	0.29	96.25	285.3
19	Huile de phoque.....	jaune rouge	146.2	43.1	184.4	95.96	0.79	0.75	94.42	286.7
20	Huile de Baleine.....	jaune rougeâtre	116.2	49.5	184.9	96.70	0.69	0.57	95.44	289.0
21	—	jaune clair	106.1	4.2	177.3	95.49	0.70	1.44	93.05	293.9
22	—	jaune rougeâtre	105.8	51.4	176.7	96.49	1.77	0.39	94.33	298.9

Les n<sup>os</sup> 17 et 18 sont sans doute des huiles de phoque; les huiles de foie et de baleine sont d'origine norvégienne, les huiles de sardines d'Espagne, les huiles de harengs et de stichlings (?) d'Allemagne, les huiles de requins du Japon, de thons, d'Italie. Toutes les huiles, à l'exception de l'huile de hareng étaient limpides et claires à la température de la chambre, mais avant leur envoi, par leur séjour au froid, les plus grandes parties de palmitique étaient devenues libres.

La couleur fut déterminée sur des couches de 2 cc. d'épaisseur, l'indice d'iode avec la solution de Hübl-Waller, après 24 heures de repos dans l'obscurité; on eut ainsi la preuve que l'excédent d'iode 50 0/0 environ provenait de fraude.

Déjà Meerkasz a montré à ce sujet que les indices d'iode selon les excédents d'iode, donnent de fort différents résultats: en outre la durée de la solution d'iode est aussi à considérer.

La teneur en non saponifiable est chez toutes les huiles au-dessous de 2 0/0, mais il est des huiles de morue dans le commerce qui en contiennent 5 0/0 et plus, particulièrement si les prises de morues font

défaul. On peut accepter qu'une bonne huile de poisson ne doit pas contenir plus de 5 0/0 de non saponifiable; en raison de la facile oxydation des acides gras des huiles de poisson, toutes les huiles renferment des acides oxydés. Leur teneur est, dans les cas qui nous occupent, très peu considérable; l'huile de thon fait seule exception. Pour obtenir une huile médicinale entièrement libre d'acides oxydés, celle-ci est fabriquée à la vapeur dans une atmosphère d'acide carbonique, avec du foie frais, d'après un nouveau procédé. Le poids moléculaire des acides gras diminue chez les huiles de sardines et de baleines avec augmentation de l'indice d'iode. Cela dénote bien l'existence d'un acide gras non saturé. C<sup>18</sup>H<sup>30</sup>O<sup>2</sup> (Poids moléculaire 278).

(Traduit du *Chemiker Zeitung*  
pour la *Revue de Chimie Industrielle*  
par M. CH. et E. BRULL.

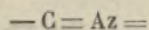
## LE CYANURE DE POTASSIUM

### Sa production industrielle.

On donne le nom de *combinaisons cyanogénées* à tous les composés renfermant le radical CAz. L'existence de ce radical peut provenir soit de la combinaison directe du carbone C et de l'azote Az, formant le cyanogène CAz, soit de composés amidés, imidés ou aminés et dont le véritable radical est CO ou C. Ainsi admise, la formule générale énoncée plus haut comprend donc à côté des composés cyanogénés vrais, des isomères qui, bien que possédant les mêmes proportions quantitatives d'éléments, en diffèrent au point de vue de leur constitution chimique et jouissent de propriétés particulières.

La constitution et la valeur de l'atome du cyanogène ont été l'objet de nombreux travaux et l'ensemble de ces recherches permet actuellement d'envisager les choses de la manière suivante. Le carbone étant considéré comme tétratomique doit se saturer au moyen des atomes disponibles de l'azote. Or, l'azote est tantôt triatomique, tantôt pentatomique, et dans ce dernier cas, trois des atomes sont différentes des deux autres. Il en résulte que le carbone peut ainsi satisfaire trois de ses atomes et le composé qui prend naissance de cette combinaison possède encore trois atomes disponibles : un provenant du carbone, les deux autres provenant de l'azote.

On peut donc, d'après la convention admise, représenter la constitution du cyanogène par la formule suivante :



Cette constitution du cyanogène peut permettre de prévoir quelques-unes de ces propriétés. C'est ainsi que si l'on place l'azote par des éléments de même atome, on transforme le cyanure en un composé plus carboné que celui dont on est parti ; si, au contraire, on unit le cyanogène à un radical d'alcool, la soudure se fait par le carbone. Enfin, l'on admet que le cyanogène est triatomique d'après les travaux de MM. Gautier, Limpicht, Wütz et Cloëz qui ont pu effectuer la combinaison de l'acide cyanhydrique, de ses éthers, des isocyanates avec les hydracides du chlore, brome et iode.

Actuellement, le nombre des composés cyanogénés est considérable et, bien que ne possédant pas toujours leur constitution, on connaît tout au moins leurs propriétés. Parmi les principales combinaisons,

nous citerons les cyanures, cyanates, ferrocyanures, sulfocyanures, etc. La plupart de ces composés n'offraient autrefois qu'un intérêt scientifique, et à part quelques applications de cyanures, ferrocyanures et sulfocyanures, on peut dire que l'emploi industriel de ces composés était insignifiant. Cependant, entre tous, le cyanure de potassium a pris depuis quelques années une grande importance, conséquence de son emploi dans le traitement des minerais aurifères.

L'industrie de cette matière première devient donc une question d'actualité. Il y a encore aujourd'hui que peu d'usines installées pour l'exploitation industrielle de ce produit, et cela tient sans doute à ce que l'on ne possède pas encore un procédé répondant à tous les desiderata exigés. Cependant, les modes de formation du cyanure de potassium sont assez nombreux, quelques-uns ont fourni industriellement des résultats appréciables et il est fort probable que cette intéressante question, qui est encore à l'étude, sera bientôt résolue par la découverte d'un véritable procédé industriel de fabrication.

L'étude suivante ayant pour objet de s'occuper des différents procédés de préparation de ce corps, nous la diviserons ainsi :

I. — Généralités sur le cyanure de potassium et les différents composés employés dans sa fabrication.

Développement de l'industrie du cyanure de potassium.

II. — Procédés de fabrication industrielle du cyanure de potassium.

A. Procédés anciens.

B. Procédés nouveaux.

a) *Procédés synthétiques.*

b) *Extraction des résidus de la fabrication du gaz.*

c) *Procédés indirects.*

d) *Procédés spéciaux.*

III. — Conclusions.

### I

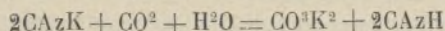
Généralités sur le cyanure de potassium et les différents composés employés dans sa fabrication.

À côté du cyanure de potassium, il existe différents autres corps que l'on rencontre dans l'industrie de cette substance et dont il est intéressant de rappeler les propriétés générales. Les principaux sont : le cyanure de sodium, le ferrocyanure de po-

tassium, le bleu de Prusse, les sulfocyanures d'ammonium, de potassium, de fer et de cuivre.

**Cyanure de potassium.** — Le cyanure de potassium, tel qu'on le rencontre dans le commerce, se présente sous forme de masses cristallines blanches à odeur forte et pénétrante; il possède une saveur âcre un peu alcaline qui laisse dans la gorge un arrière goût d'acide cyanhydrique. Sa réaction est alcaline au tournesol. On lui attribue la formule CAzK et il possède le poids atomique 65. Il fond facilement, il est délinquescent. Il est très soluble dans l'eau froide et 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 122 parties; il est très peu soluble dans l'alcool (1 partie 2 dans 100 parties d'alcool), l'alcool étendu le dissout et d'autant plus qu'il est plus étendu.

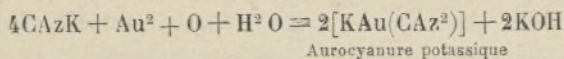
Il est volatil sans décomposition, mais sous l'influence de l'air humide il se décompose ainsi :



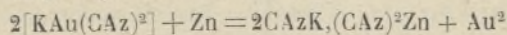
Cette réaction possède quelque utilité dans la fabrication de ce corps, car elle montre bien le peu de stabilité du cyanure de potassium et les précautions que l'on doit employer pour le conserver intact.

Il s'oxyde assez faiblement à chaud en donnant du cyanate de potasse et peut servir ainsi de réducteur assez énergique. Cette réaction s'accomplit souvent dans la préparation du cyanure de potassium, elle entraîne ainsi une perte et doit être évitée le plus souvent qu'il est possible.

Parmi les nombreuses et curieuses propriétés chimiques de ce corps, nous signalerons la plus importantes: celle que possède les solutions de cyanure de potassium de dissoudre l'or. Cette propriété, de laquelle dérive tout l'emploi industriel du cyanure de potassium peut s'expliquer ainsi. Si on fait agir sur de l'or métallique une solution de cyanure de potassium avec le concours de l'oxygène et de l'humidité de l'air, on obtient les réactions suivantes :



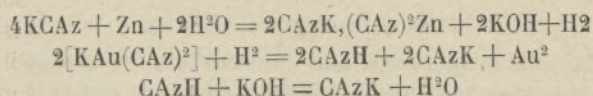
Ce nouveau composé peut facilement régénérer l'or qu'il contient. En effet, si à une solution d'aurocyanure de potassium on ajoute des copeaux de zinc, il se fait un cyanure double de zinc et de potassium et l'or se précipite à l'état métallique.



Cette réaction, en réalité, ne se passe pas ainsi, et voici l'explication que l'on en donne :

Dans les conditions énoncées plus haut, le zinc dé-

termine la formation d'un couple voltaïque, et nous aurons dans le cas le plus général ou la solution contient l'aurocyanure de potassium, du cyanure de potassium en excès et du zinc, les réactions suivantes :



Nous signalerons enfin les propriétés physiologiques du cyanure de potassium en disant que c'est le plus violent et le plus prompt poison que l'on connaisse. Il suffit d'une dose supérieure à 2 centigrammes pour déterminer mort d'homme. C'est un poison névrosthénique, et voici généralement les soins recommandés dans le cas d'empoisonnement par le cyanure de potassium :

« Faire respirer de l'eau chlorée, de la liqueur de Labarraque, de l'ammoniaque; administrer en potion de l'essence de térébenthine à 30 gr. en émulsion, de l'antidote multiple de Jeannel. On recommande aussi les affusions d'eau froide, les calmants et les toniques. »

**Réactions et dosage.** — Les réactions des cyanures en général et du cyanure de potassium en particulier sont les suivantes :

**Azote d'argent.** — Précipité blanc cailleboté, soluble dans un excès de réactif, mais soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique étendu. Ce précipité dégage au rouge du cyanogène brûlant avec une flamme pourpre.

**Sel ferroso-ferrique.** — En liqueur neutre précipité vert sale; en liqueur alcaline, mélange d'oxyde ferroso-ferrique et de bleu de Prusse, en acidulant cette liqueur on dissout l'oxyde et laisse le bleu de Prusse.

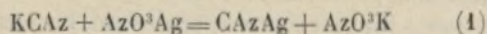
**Sulphhydrate d'ammoniaque.** — Le mélange des deux solutions évaporé au bain-marie, de manière à chasser l'excès de réactif, renferme du sulfocyanure d'ammonium qui donne avec les sels de fer une magnifique couleur rouge sang.

**Acides.** — Donnent avec les solutions de cyanure de potassium un dégagement d'acide cyanhydrique caractérisé par son odeur d'amandes amères.

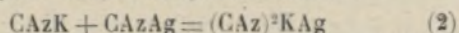
Parmi les nombreux procédés de dosage du cyanure de potassium, nous ne mentionnerons que celui dont on se sert dans l'industrie de ce corps ou dans les mines d'or.

Ce procédé, qui est volumétrique, repose sur les réactions suivantes. Si, dans une solution de cyanure de potassium, on ajoute une solution d'azotate

d'argent, il se forme du cyanure d'argent d'après la réaction :

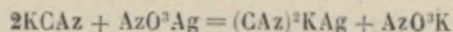


Ce cyanure d'argent est soluble dans le cyanure de potassium pour donner un cyanure double :



De telle manière que tant qu'il existera du cyanure de potassium dans la liqueur, l'ensemble des réactions (1) et (2) aura lieu et le précipité blanc de cyanure d'argent ne se formera d'une façon persistante que lorsque tout le cyanure de potassium sera transformé en cyanure double. Ce phénomène marque la fin de la réaction.

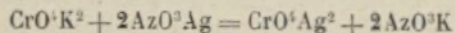
De l'ensemble des réactions (1) et (2), nous voyons que la véritable réaction qui se passe est la suivante :



ce qui montre qu'une molécule d'azotate d'argent ou 170 gr. exige deux molécules de cyanure de potassium ou  $2 \times 65 = 130$  gr. pour former une molécule de cyanure double d'argent et de potassium  $(\text{CAz})^2\text{KAg}$ .

On fera donc une solution de nitrate d'argent contenant la moitié du poids atomique par litre ou 85 gr., de façon qu'elle se sature volume à volume avec une solution normale de cyanure de potassium à 65 gr. par litre. De cette façon, 1 cc. de solution d'azotate d'argent correspondra à 1 cc. de solution de cyanure de potassium ou à 0 gr. 065 de cyanure de potassium. D'après le nombre de centimètres cubes ajoutés dans le liquide jusqu'à louche blanc persistant, on déduira facilement la teneur de la prise d'essai en cyanure de potassium et par cela même la teneur du litre de cette même solution.

Une variante de ce procédé consiste à introduire dans la solution, comme indicateur final, quelques gouttes de chromate de potassium au 1/10 qui, en solution neutre, donne, lorsque l'azotate d'argent est en excès, un précipité rouge de chromate d'argent :



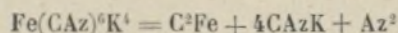
**Cyanure de sodium.** — Le cyanure de sodium est peu employé dans l'industrie, il se présente sous le même aspect et possède des propriétés analogues à celles du cyanure de potassium. La seule différence qui existe entre ces deux corps, et cela peut être dans certains cas un avantage, c'est que, à poids égal, il renferme plus de cyanogène que le cyanure de potassium. En effet, tandis que le poids atomique du cyanure de potassium est 65, correspondant à 26 de cyanogène ou à 40 0/0, le cyanure de sodium, au

contraire, dont le poids atomique est 49, correspond à 26 0/0 de cyanogène ou à 53 0/0. La même remarque s'applique également au cyanure d'ammonium  $\text{CAzAzH}^3$  qui contient près de 60 0/0 de cyanogène.

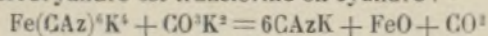
**Ferrocyanure de potassium.** — Ce sel, qui est le plus anciennement connu de ces composés, a pour formule  $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^4, 3\text{H}^2\text{O}$ , son poids atomique est 422. Le sel pur se présente généralement sous formes de cristaux volumineux de couleur jaune clair, ils sont tendres, flexibles et transparents, leur éclat est vitreux, leur saveur est à la fois salée et amère. La densité du ferrocyanure de potassium est de 1,83.

Parmi les nombreuses propriétés chimiques de ce corps, nous ne signalerons que celles ayant un intérêt industriel.

C'est ainsi que, sous l'influence de la chaleur, à 60°, il commence à perdre son eau de cristallisation et cette perte est complète à 100°; dans ces conditions, on obtient le sel anhydre qui est blanc. Lorsque l'on calcine le ferrocyanure de potassium, suivant que cette opération se fait à l'abri ou au contact de l'air, il se présente des phénomènes divers. Dans le premier cas, le ferrocyanure fond un peu au-dessous du rouge, dégage de l'azote et laisse un mélange de cyanure de potassium et de carbure de fer :

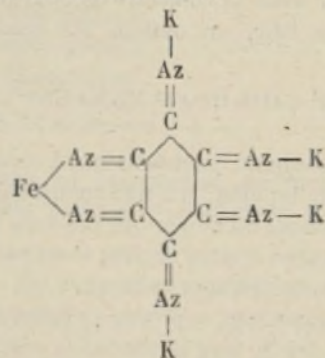


Au contact de l'air, il se produit, au contraire, du cyanate de potassium et du peroxyde de fer. Enfin, si la calcination a lieu en présence d'un alcali, tout le ferrocyanure est transformé en cyanure :



Ces diverses réactions sont utilisées dans la préparation industrielle du cyanure de potassium.

La constitution du ferrocyanure de potassium peut être matière à discussion; on la représente généralement par la formule suivante :



Ce mode de représentation n'a du reste rien d'absolu.

*Réactions.* — Les réactions du ferrocyanure de potassium en particulier et des ferrocyanures en général sont les suivantes :

*Chlorure de calcium.* — Précipité en solution très concentrée.

*Azotate d'argent.* — Précipité blanc insoluble dans l'ammoniaque et l'acide azotique.

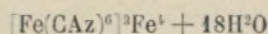
*Sulfate ferreux.* — Précipité blanc devenant bleu par oxydation à l'air.

*Chlorure ferrique.* — Précipité de bleu de Prusse insoluble dans l'acide chlorhydrique.

*Sulfate de cuivre.* — Précipité rouge brun insoluble dans l'acide chlorhydrique.

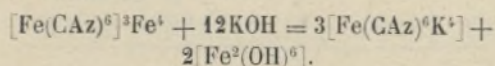
**Ferrocyanure de sodium.** — Ce sel, qui est en tout point semblable au sel de potassium, possède l'avantage de renfermer, pour un poids égal, plus de cyanogène que le sel de potassium. Aussi a-t-on essayé de le substituer à celui-ci ; malheureusement, le grand nombre d'équivalents d'eau qu'il renferme (2H<sup>2</sup>O) en rend le transport plus coûteux, et c'est certainement le plus gros obstacle à son développement industriel.

**Bleu de Prusse.** — *Ferrocyanure ferrique.* — La formule est :



Ce sel se rencontre à chaque pas dans l'industrie des cyanures, il sert dans ce cas généralement pour isoler le ferrocyanure de potassium existant dans une solution quelconque.

Ce précipité, une fois obtenu, on peut facilement remonter au ferrocyanure de potassium par l'action des alcalis :

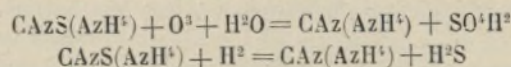


**Sulfocyanures.** — Cette classe de corps joue un rôle important dans la fabrication industrielle des cyanures. La formule générale des sulfocyanures est CAzSM'. Ils constituent, en effet, une classe de produits intermédiaires pouvant s'obtenir assez facilement et possédant la propriété d'être transformables en ferrocyanures ou cyanures. Parmi les plus fréquents, nous citerons : les sulfocyanures d'ammonium, de potassium, de fer et de cuivre.

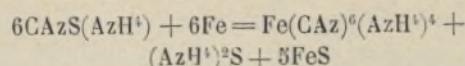
*Sulfocyanate d'ammonium.* — CAzS(AzH<sup>4</sup>). Ce sel est celui qui constitue la base de la fabrication du cyanure de potassium par le procédé dit de Gélis. Quel que soit son mode d'obtention, il se présente sous forme de tables anhydres, très délinquescences, fusibles à 159° et solubles dans l'eau et l'alcool. Les

propriétés de ce sel, qui sont utilisées dans l'industrie, sont les suivantes :

Par oxydation, on transforme le sulfocyanate d'ammonium en cyanure, les phénomènes de réduction conduisent à une solution analogue :



Chauffé dans des conditions particulières avec certains métaux, le fer, par exemple, il se transforme facile en ferrocyanure :



Le sel de potassium jouit de propriétés analogues.

*Sulfocyanure ferrique.* — [CAzS]<sup>6</sup>Fe<sup>2</sup>, 3H<sup>2</sup>O.

Ce sel, grâce à la magnifique couleur rouge que possède ses solutions, est surtout utilisé dans l'industrie dans le but de caractériser la présence des sulfocyanures dans une solution.

*Sulfocyanure cuivreux.* — [CAzS]<sup>2</sup>Cu<sup>2</sup>.

Ce sel sert constamment dans l'industrie pour séparer les sulfocyanures solubles contenus dans une solution. Il constitue une poudre blanche insoluble dans l'eau et les acides, mais soluble dans l'ammoniaque.

*Réactions et dosage.* — Les sels de cuivre au minimum et de fer au maximum donnent, dans les solutions de sulfocyanures, les sulfocyanures correspondants, que nous avons décrits plus haut. Le premier est un précipité blanc, le second donne une solution couleur rouge sang.

Pour doser les sulfocyanures, on se sert d'une solution d'argent et comme indicateur de quelques gouttes de sel ferrique qui donne dans le liquide une coloration rouge disparaissant lorsque le sel d'argent est en excès. Pour ce dosage, il est préférable d'opérer par reste, c'est-à-dire de verser d'abord un excès de sel d'argent de force connue et de titrer ensuite l'excès d'argent par une solution de sulfocyanure dont le titre, par rapport à la solution argentique, est déterminé. Dans ce cas, le sel de fer sert encore d'indicateur, mais dans le sens contraire, la solution devient rouge lorsqu'il y aura un excès de sulfocyanure.

#### Développement de l'industrie du cyanure de potassium

L'industrie du cyanure de potassium dont l'importance s'est accrue d'une façon considérable depuis ces dernières années, réside actuellement dans l'em-

ploi de ce sel pour le traitement des minerais aurifères.

Les réactions sur lesquelles sont basées ces opérations sont connues depuis longtemps, mais ce n'est qu'à la suite de longues recherches et de nombreux perfectionnements dus surtout à MM. Mac Arthur et Forest que l'on est arrivé à un emploi industriel de ce corps. Ce traitement des minerais aurifères, dans les détails duquel nous ne pouvons entrer, exigeait dans les premiers temps de son emploi, environ 500 gr. de cyanure de potassium par tonne de minerai renfermant 10 gr. d'or à la tonne, et encore il n'était pas rare de voir ce chiffre atteindre 700 et 800 gr. Aujourd'hui, grâce à de nombreux perfectionnements, cette quantité est considérablement diminuée et les procédés actuels n'exigent plus que 105 à 125 gr. de cyanure de potassium par tonne de minerai renfermant 15 gr. d'or. Néanmoins, malgré ce bénéfice énorme représentant plus des 3/4 du cyanure employé primitivement, l'emploi de ces méthodes permet d'assurer au cyanure de potassium un immense débouché allant toujours en croissant (1).

C'est ainsi que, d'après M. Beibly on emploie annuellement (1898) 3.300 tonnes de cyanure de potassium pour l'extraction de l'or, et l'on prévoit que lorsque toutes les installations seront effectuées, la consommation dépassera 10.000 tonnes par an seulement pour ce qui concerne l'Afrique du Sud. Si on ajoute à ce chiffre la consommation des autres pays, on voit quels imposants débouchés peut trouver ce produit chimique.

Ce qui est résulté d'une semblable extension est facile à prévoir. Les industriels se sont mis à l'œuvre avec acharnement et ont, par des procédés différents, produit du cyanure de potassium en quantité suffisante pour répondre à la consommation. Il est même arrivé que la concurrence a eu pour effet une surproduction de ce produit, ce qui en a déprimé la valeur. C'est ainsi que pour l'année 1898, tandis que la consommation était de 3.300 tonnes, la production atteignait 8.700 tonnes. Cette surproduction peut être également considérée comme le résultat de la lutte qui existe en ce moment entre les industriels pour produire le cyanure de potassium dans les conditions économiques les plus avantageuses. Aussi, tous les procédés de fabrication connus à ce jour sont l'objet de travaux sérieux ; il est certain que la résultante de ces efforts sera la découverte d'un pro-

(1) H. de la Coux, l'Or.

édé unique fournissant le cyanure de potassium dans des conditions suffisamment rémunératrice pour ses producteurs.

Actuellement, cette industrie est entièrement accaparée par les Allemands et surtout par les Anglais, car les prix auxquels ils livrent ce sel (190 fr. à 240 fr. les 100 kilos) sont de beaucoup inférieurs à ceux des industriels français. Aussi, c'est dans le but de favoriser le développement de cette industrie dans notre pays que M. le ministre du commerce, dans une lettre envoyée l'année dernière au président de la Chambre syndicale des produits chimiques, appelle l'attention sur les débouchés importants que trouve actuellement le cyanure de potassium dans les mines d'or. Il faut espérer que nos chimistes et industriels, comprenant l'importance de la question, seront bien en possession d'un procédé de fabrication du cyanure de potassium leur permettant de relever le développement de cette industrie en France et de lutter avec chances de succès contre la concurrence étrangère.

Nous donnerons, pour terminer cette première partie, le prix actuel des différentes matières premières que l'on rencontre dans l'industrie des cyanures. Ces prix sont ceux du marché de Paris à la date du 1<sup>er</sup> avril 1899 :

Cyanure de potassium blanc	
pur.....	375 fr. les 100 kg.
Sulfocyanure de cuivre.....	158-210 fr. »
Ammoniaque à 22°.....	27 fr. »
Sulfure de carbone.....	47 fr. »
Ferrocyanure de potassium...	165-167 fr. »

(A suivre).

R. ROBINE.  
Ingénieur E. P. C.

## Désinfection des Pétroles

Ce procédé de désinfection des pétroles, dû à M. Charles Henry, comprend la désodorisation et la décoloration.

M. Henry obtiendrait la désodorisation en opérant de la manière suivante : agiter pendant une heure 100 kilos de pétrole avec une solution renfermant 1 k. 500 de litharge, 9 kilos de potasse, 20 kilos d'eau ; puis laver à l'eau. Le plombite de potasse peut être régénéré indéfiniment par une distillation à reflux et toujours resservir à la purification.

Au point de vue de la décoloration des hydrocarbures, M. Henry a constaté que l'on peut y parvenir par deux procédés bien différents, suivant qu'il s'agit

des huiles légères, connues sous le nom de « cœur d'huiles », ou des huiles relativement plus lourdes.

La coloration des premières peut être enlevée radicalement par un courant d'ozone. Pour produire cet ozone, M. Henry injecte un courant d'air dans des récipients tubulés avec les récipients d'hydrocarbures et revêtus de surfaces métalliques chargées à de hauts potentiels, soit par une bobine d'induction, soit par des machines statiques, ou par alternateurs.

En appliquant l'ozoneur aux huiles plus lourdes ou aux pétroles colorés par oxydation à la lumière, on les colore. Il faut, dans ce cas, appliquer un traitement réducteur (poudre de zinc, chlorure stanneux, hyposulfite de soude, etc.), qui réussit moins parfaitement cependant que l'ozoneur dans le cas précédent.

La filtration sur le noir animal ou sur toute autre matière filtrante produit dans ce cas de bons résultats, et l'auteur réduit le prix de revient de ce procédé en lavant le filtre avec un peu d'acétone, qui dissout le pétrole et les matières colorantes retenues dans le filtre; il est ensuite très facile de régénérer l'acétone par distillation. Les filtres peuvent, de cette manière, servir indéfiniment.

D'ailleurs, par de longues recherches photométriques, M. Charles Henry a montré que la décoloration n'a aucune influence sur le rendement, c'est-à-dire la consommation du pétrole par bougie-heure: la blancheur du pétrole est une qualité absolument inutile pratiquement et cependant, chose curieuse, elle a été beaucoup plus recherchée que la désinfection.

Nous reviendrons sur ces problèmes.

## REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

### Emploi de la limonite et de la boue Weldon dans l'épuration du gaz d'éclairage.

Cent parties de limonite contenant 50,34 0/0 d'oxyde ferrique seraient complètement saturées par 32,09 p. d'hydrogène sulfuré, dit le journal *Gas Lighting*. 100 parties de boues Weldon contenant 34 0/0 de bioxyde de manganèse seraient complètement saturées par 26,6 p. d'hydrogène sulfuré. Dans le cas de la limonite, 290 pieds cubes de gaz (1 pied cube = 27 litres) et dans le cas de la boue Weldon 240 pieds seraient purifiés par la livre (453) de produit épurant. Si ces résultats ne sont pas atteints en pratique, le produit doit être suspecté d'inertie due à son état physique et il peut être intéressant de chercher à modifier celui-ci.

L'avidité de chacun de ces épurants peut être mesurée par les effets thermiques qui accompagnent l'absorption du gaz. Il se dégage 34.386 calories dans le cas de la limonite et 22.467 dans le cas de la boue Weldon.

Les épurants saturés atteignent respectivement les températures de 155 et 132° Fahrenheit, s'il n'y a pas eu évaporation d'eau. D'ailleurs, la chaleur dégagée serait sensiblement la même dans les deux cas si les deux ingrédients contenaient la même proportion de produit actif.

### Caoutchouc artificiel de blé.

L'emploi du caoutchouc de blé se généralise à un tel point que l'on peut prévoir le jour où les forêts qui le produisent suffiront difficilement à tous les usages industriels auxquels il se prête.

Son prix, relativement élevé, a de plus excité depuis longtemps les chercheurs à la découverte d'un produit artificiel remplissant les mêmes buts que le caoutchouc. Voici à ce sujet ce que nous lisons dans le *Moniteur industriel*:

Nous savions qu'on était arrivé à fabriquer une sorte de caoutchouc avec le maïs. C'est le blé maintenant qui, dans un délai très prochain, doit, paraît-il, fournir aux fabricants la précieuse matière.

Le caoutchouc de blé (*corn rubber*) ressemble étonnamment, en apparence, au caoutchouc ordinaire rouge-brun, mais sa fabrication n'est pas assez étudiée pour qu'on ait trouvé le moyen de le rendre aussi résistant à la chaleur que son prédécesseur: les chimistes se sont heurtés à des difficultés dont ils ne sont pas venus à bout. L'huile de blé qui est la matière première de ce pseudo-caoutchouc, ne s'oxyde pas facilement, et, avant de savoir si c'est une qualité ou un défaut, on déclare que, grâce à son inoxydabilité, le nouveau produit conservera toujours sa souplesse et ne se fendra pas.

Le public n'a pas pu en juger jusqu'ici, car on n'a pas lancé dans le commerce le caoutchouc de blé: on a l'intention de continuer les recherches jusqu'à ce que le succès soit assuré, et alors on entreprendra la fabrication en grand.

L'huile de blé (*corn-oil*) dont on tire le caoutchouc vient du germe du grain et non de son enveloppe. Les parties amylacées et glutineuses de l'amande servaient à faire du glucose ou de l'amidon, tandis que l'huile de blé était pratiquement sans emploi. Les cinq glucoseries qui ont formé un syndicat (cela va sans dire) pour exploiter l'invention, ont traité dans les dix derniers mois 21.000.000 de boisseaux de blé (7.700.000 h. en prenant le bois-

seau par 36 livres) et ont eu environ 5 0/0 de déchets, dont l'utilisation permettrait de vendre le caoutchouc de blé au prix de 0,66 le k. avec un bénéfice de 33 0/0.

Ce produit peut remplacer déjà le caoutchouc dans toutes ses applications, depuis les bandages de bicyclettes jusqu'au linoléum ; mais sa composition ne permettrait pas de le substituer dans les appareils scientifiques ou industriels. Il se prête d'ailleurs fort bien à constituer ces mélanges incombustibles avec lesquels on confectionne les articles bon marché.

Originaire de Chicago ou de ses environs, le caoutchouc de blé fera probablement ses débuts à l'Exposition universelle l'année prochaine ; il s'y rencontrera en nombreuse compagnie, car on a tant de fois annoncé la disparition prochaine du caoutchouc et de la gutta-percha, que la chimie a fourni déjà plus d'une matière destinée à suppléer à l'insuffisance de la production naturelle.

#### La production du cuivre en 1898.

Le mouvement de spéculation que l'on constate actuellement sur le marché du cuivre donne un intérêt particulier à la statistique suivante pour 1898 que vient de publier M. R. Merton.

D'après cette statistique, la production totale du cuivre dans le monde a été de 424.126 tonnes en 1898, contre 397.790 tonnes en 1897, 373.363 tonnes en 1896, 334.565 tonnes en 1895 et 324.505 tonnes en 1894.

La production s'est accrue d'une façon constante depuis 1885 ; mais c'est en 1896 que l'on a eu à enregistrer la plus forte augmentation.

Voici les principales sources de production pour les cinq dernières années :

Pays	1898	1897	1896	1895	1894
—	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes	tonnes
Australie...	18.000	17.000	11.000	40.000	9.000
Canada.....	8.040	5.905	4.000	4.000	5.000
Chili.....	24.850	21.900	23.500	22.075	21.340
Cap.....	7.060	7.440	7.450	7.080	6.500
Allemagne.	20.085	20.145	20.065	16.555	17.200
Japon.....	25.175	23.000	21.000	18.430	20.050
Mexique...	40.435	41.370	41.150	41.620	41.770
Espagne et Portugal.	53.225	54.060	53.325	54.950	54.175
Etats-Unis.	234.271	216.060	203.893	172.300	159.695

Pour l'année 1898, ce sont les Etats-Unis qui ont obtenu la plus forte augmentation, avec 18.211 tonnes sur un total de 26.336 tonnes pour l'ensem-

ble des pays producteurs ; viennent ensuite le Chili, le Canada et le Japon, avec une augmentation relativement importante.

La production totale des Etats-Unis atteint ainsi les 55 0/0 du total. Reste à savoir quelle sera la conséquence de l'augmentation de 50 0/0 qui s'est produite sur le prix du cuivre. Il est à peu près certain, dès à présent, que la production sera encore fortement augmentée, car, outre qu'on ouvre constamment de nouvelles mines, on reprend les travaux dans les exploitations abandonnées, ce qui est surtout le cas aux Etats-Unis. Il est à remarquer, dit à ce sujet l'*Economist* de Londres, que, bien que le prix du cuivre soit descendu récemment de 1.900 à 1.790 fr. la tonne, il est encore suffisamment élevé pour encourager la réouverture de mines qui durent être abandonnées lors de la chute, il y a une dizaine d'années, de la Société des métaux.

A la fin du mois de février, les stocks visibles étaient descendus, il est vrai, au chiffre le plus bas renseigné jusqu'à présent ; mais on ne doit pas perdre de vue que les « stocks visibles » ne comportent pas toujours, et pour cause, la quantité de métal réellement disponible, témoin ce qu'on découvrit lors de la dissolution de la Société des métaux. Il est bon de noter, d'ailleurs, que la réduction des stocks renseignée pour le mois écoulé provient surtout de la diminution des exportations des Etats-Unis, où il s'est produit un mouvement de spéculation très actif dans le but de faire hausser les prix.

#### Nouvelle soie artificielle.

On vient de découvrir en Allemagne un nouveau procédé de production de la soie artificielle, qui offre ceci de particulier que la cellulose nitrée y est totalement supprimée, il consiste à dissoudre les déchets de cotons dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre, solution connue sous le nom de réactif de Schweitzer. La solution est aspirée à travers de fines ouvertures ; les fils ténus ainsi obtenus traversent une solution d'acide dilué qui sépare le cuivre et l'ammoniaque, et le résultat de l'opération est une fibre extrêmement fine et brillante qui a toutes les apparences de la soie. Ce procédé, qui est breveté en Allemagne et à l'étranger, a les avantages suivants sur les procédés Chardonnet et Lehner : 1° La production et le produit ne présentent plus aucun danger ; 2° la production est beaucoup plus simple ; 3° le prix de revient est beaucoup moins élevé.

### La Molybdénite.

Le molybdène a attiré dans ces derniers temps fortement l'attention parce qu'on a reconnu qu'il peut être employé avec avantages, de même que d'autres métaux relativement rares, en alliages avec le fer ou l'acier, auxquels il communique une dureté et une élasticité plus grandes qu'avec aucun autre métal. C'est du moins ce qu'ont semblé prouver les essais ; attendons-en la confirmation. C'est en raison de cela que la molybdénite a attiré l'attention en ces derniers temps et a donné lieu à quelques demandes.

Le molybdène était considéré comme métal rare, jusqu'à présent et comme il était difficile de l'obtenir surtout à un état de pureté suffisante, son usage semblait devoir rester limité.

Les travaux de M. Moissan ont établi qu'on pouvait le préparer au four électrique à l'état assez pur, et en assez grande quantité. Il paraît donc être devenu d'un usage industriel, et partout où il avait été signalé, des recherches ont été faites. Jusqu'à ce jour, nous sommes peu renseignés sur le mode d'existence des dépôts de molybdénite, et il est, en conséquence, difficile d'augurer de leur avenir.

La molybdénite se rencontre habituellement à l'état lamelleux, d'aspect métallique, analogue à la plombagine avec laquelle on pourrait la confondre. On la distingue par une tache plus verdâtre qu'elle laisse sur une surface rugueuse ; calcinée, elle donne une odeur de soufre avec un dépôt jaune, elle est attaquable aux acides, elle se raye à l'ongle et tache les doigts ; sa densité est 4,6. Théoriquement, elle contient 60 0/0 de molybdène. Jusqu'à présent, certains sels de molybdène étaient employés pour fabriquer des enduits colorés pour porcelaine, ou des teintures spéciales pour soie ; le prix du minerai était alors élevé, se chiffant de \$ 3 \$ 4 la livre ; aujourd'hui les prix offerts à notre connaissance varient de 14 à 20 centimes la livre, la quantité supérieure demandée devant contenir 60 0/0 de molybdène métallique. On n'a exploité, jusqu'à présent, ce minerai qu'en Suède, mais on dit qu'il existe, en dépôts qui pourraient s'exploiter, en Virginie et dans l'Etat de New-York, aux Etats-Unis.

On le trouve aussi dans plusieurs points des Laurentides, dans Ontario, notamment dans les cantons de Ross et North Crosby.

### Le combustible liquide dans la marine.

L'emploi du combustible liquide dans la marine dit le *Moniteur Industriel* présente d'énormes avantages.

En pratique, 1 t. d'huile minérale remplace 2 t de charbon ordinaire. Elle ne demande que 40 p. c. de l'espace occupé par 1 t de houille. D'après les règlements du Lloyd, l'huile ayant son point d'inflammation à 93° C peut maintenant être logée dans les watter-ballast, d'où il est facile de l'envoyer dans les réservoirs de service qui alimentent les foyers. On peut charger facilement 300 t. d'huile par heure à bord sans salir le navire.

Pour avoir une combustion complète, il faut pulvériser le liquide avant l'introduction dans le foyer ; on le fait habituellement avec de la vapeur, mais, dans le système Kloss décrit par Sir Marcus Samuel devant la Society of Arts, le 15 mars dernier, on se sert d'air comprimé légèrement chauffé ; l'huile est elle-même portée à la température de 105° C. L'air est à la pression de 3,5 kg par centimètre carré et à la température de 260 °C, qu'on obtient en le faisant passer entre des plaques de fonte placées dans les foyers. Sir Marcus Samuel dit qu'on peut actuellement obtenir d'énormes quantités d'huile minérale de Bornéo. L'huile brute qu'on y extrait n'a besoin que d'un traitement peu important pour être employée comme combustible, et elle ne donne aucune odeur. On a installé des réservoirs dans tous les ports principaux de commerce entre Yokohama et Singapore, et le prix de l'huile peut lutter avec celui des charbons d'Orient.

### Préparation d'un vernis spécial pour l'aluminium.

Voici un procédé indiqué par M. Nauhardt, pour préparer un excellent vernis pour l'aluminium, on fait dissoudre, de préférence dans un vase émaillé, 100 p. en poids de gomme laque dans 300 p. en poids d'ammoniaque liquide ; on chauffe au bain-marie pendant une heure environ et on laisse refroidir, après quoi le vernis se trouve prêt à être employé.

L'aluminium à recouvrir de ce vernis est soigneusement décapé par la potasse, on le laisse sécher dans un endroit chaud et après avoir enduit sa surface avec le vernis on le chauffe dans un four à 300° pendant un certain temps.

Après avoir recouvert les objets d'aluminium d'une couche de ce vernis protecteur, on peut les peindre, les vernir, sans aucune crainte d'effritement.

### Graisse de laine neutre pour combattre les mousses.

Depuis quelques années on emploie avec succès

dans quelques grandes sucreries allemandes, la graisse de laine neutre pour combattre les mousses à la carbonatation et à la cuite en place de beurre de coco, d'huile de palme, d'huile de colza, suif, etc.

Cette graisse de laine neutre, à la température ordinaire, est une masse graisseuse de la nature du suif de couleur jaune foncé, elle dégage une odeur particulière qui n'est nullement désagréable, elle fond en dessous de 40°, c'est dire qu'elle devient dans les appareils rapidement huileuse et fluide. Aussi en emploie-t-on pour combattre les mousses, une quantité beaucoup moindre par rapport aux autres produits. Son usage est donc très économique.

#### Extraction de l'alcool des gaz des fours à coke.

D'après le journal *Industries and Iron*, M. Fritze indique que les gaz des fours à coke sont très propres à donner de l'alcool par la réduction en alcool de l'éthane qu'ils contiennent ; on peut obtenir de 4 à 4,8 p. c. en volume.

M. Fritze a trouvé, par des expériences prolongées, que l'acide sulfurique absorbe l'éthane avec une grande facilité, de sorte que les appareils nécessaires seraient moins volumineux que ceux qui servent à l'obtention de la benzole. Ainsi, pour produire 100 l. donnant 66 kg. d'alcool, il faudrait 40 kg d'éthane, 300 kg. d'acide sulfurique et 400 l. d'eau.

On fait remarquer que la présence de l'éthane dans les gaz des fours à coke était déjà connue, et que la réaction par l'acide sulfurique n'est pas nouvelle. Mais M. Fritze a le mérite d'avoir déterminé les proportions d'éthane dans les gaz et d'avoir montré par ses expériences que l'épuration pouvait se faire dans des conditions qui permettent d'en faire un procédé industriel.

#### Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre et des sulfates métalliques.

MM. Palas et Cotta ont fait breveter un procédé de fabrication du sulfate de cuivre ou autres sulfates métalliques avec production simultanée d'un alcali comme sous-produit par l'électrolyse d'une solution d'un sulfate alcalin (de soude ou de potasse) en présence d'une anode soluble du métal à transformer en sulfate.

En empruntant ainsi l'acide sulfurique directement au sulfate de soude ou de potasse, on évite les pertes d'acide sulfurique sous forme d'acide sulfureux inévitables dans le procédé ordinaire ; de plus, il donne comme sous-produit la potasse (ou la soude) causti-

que dont le prix de vente élevé diminue dans une forte proportion le prix de revient des sulfates, surtout pour le sulfate de cuivre.

L'anode en cuivre peut être constituée soit par une lame de ce métal, soit par les déchets (résidus de pyrites) ou minerais.

#### Recherche du mercure dans les produits des vignes traitées avec les bouillies mercurielles.

MM. Léo Vignon et J. Perraud ont recherché le mercure dans le vin de tire, le vin de presse, la lie, le marc, le raisin lui-même provenant des vignes traitées par les bouillies mercurielles suivantes : 1° Sulfate de cuivre, 2 kil. ; chaux grasse, 2 kil. ; bichlorure de mercure, 100 gr. ; eau, 100 litres ; 2° Sulfate de cuivre, 2 kil. ; chaux grasse, 2 kil. ; bichlorure de mercure, 50 gr. ; eau, 100 litres ; 3° bichlorure de mercure, 50 gr. ; amidon (comme fixateur), 500 gr. ; eau, 100 litres. Il ressort de leurs analyses que les produits de la fermentation des raisins traités aux bouillies mercurielles ci-dessus ne renferment que des traces de mercure et qu'ils n'offrent aucun danger pour la consommation. Mais l'action du mercure est néfaste pour la vigne ; aussi l'emploi du bichlorure de mercure doit être rejeté comme traitement des maladies de la vigne.

M. Berthelot a fait suivre la lecture de cette note à l'Académie des Sciences des réflexions suivantes :

« Les effets des doses de mercure trouvées par les auteurs ci-dessus dans des produits consommés journellement et de façon prolongée doivent être tenus pour suspects et périlleux aussi bien que ceux de toutes les matières toxiques administrées à faible dose de façon continue.

#### Ardoisage des cartons.

Pour ardoiser les cartons, on prépare un enduit composé de :

Alcool à 90° . . . . .	4 litre
Gomme-laque . . . . .	75 gr.
Sandaraque . . . . .	75 »
Emeri diamant en poudre . . . . .	150 »
Noir de fumée . . . . .	40 »
Bleu de Prusse . . . . .	8 »

On fait dissoudre la gomme-laque et la sandaraque dans l'alcool : cette dissolution obtenue, on ajoute le noir de fumée et le bleu de Prusse, puis enfin la poudre d'éméri.

Au moyen d'un pinceau, on applique quatre ou cinq couches de l'enduit ci-dessus, sur le morceau de carton que l'on désire ardoiser, en ayant soin tou-

tefois d'alterner le sens des couches pour obtenir une surface unie. On ne passe une nouvelle couche qu'autant que la précédente est complètement sèche, ce qui demande une heure environ.

Si le carton présente de trop fortes aspérités, on a soin de le recouvrir d'une ou deux épaisseurs de papier journal, et, une fois la colle sèche, on applique les couches d'enduit comme il est dit ci-dessus.

Lorsqu'un tableau ainsi préparé est passé, on le ravive en lui appliquant une nouvelle couche d'enduit; cette opération n'est guère nécessaire qu'une ou deux fois par an, même quand le tableau sert plusieurs heures par jour.

#### Préparation d'un papier imperméable.

On recouvre la feuille à traiter au recto et au verso, avec une solution composée d'une partie de glycérine, une partie de gélatine, et quatre parties d'eau. On laisse sécher, et lorsque le papier est bien sec, on le trempe dans une solution de formaline à 10 0/0.

#### Le télédiaphe.

L'appareil a été imaginé par M. E. A. Hummel et il a pu transmettre des dessins à des distances allant jusqu'à 1.500 milles (le mille vaut 1.600 mètres).

Il comprend, en principe, un cylindre transmetteur (*sender*) et un cylindre récepteur (*receiver*), tournant à la même vitesse grâce à un mouvement d'horlogerie; la vitesse de rotation du cylindre récepteur est un peu supérieure à celle du transmetteur. Mais lorsque le récepteur a exécuté une révolution complète, il est enclanché par un arrêt qui se déclanche grâce à un courant qui est envoyé par le transmetteur au moment où celui-ci a lui-même effectué une révolution complète.

Le dessin à transmettre est indiqué au moyen d'encre isolante, sur une feuille d'étain enroulée sur le cylindre transmetteur.

Un circuit local contient une batterie et une pointe de platine qui presse sur la feuille d'étain et qui est portée par un électro-aimant de telle façon que, lorsque l'armature de cet électro-aimant est attirée, le circuit de la ligne principale est coupé, le courant produit par la batterie de ligne n'est plus envoyé au récepteur. Or, l'armature sera attirée quand le courant passera dans l'électro-aimant, donc quand la pointe ne sera point en contact avec l'encre isolante. Il en résulte que, tant que la pointe est en contact avec l'encre, le courant est transmis.

Au récepteur, les choses se présentent en sens inverse, de telle façon que le relais ouvre le circuit

local quand le courant passe dans la ligne. De cette façon, le style ne presse sur le papier enroulé sur le récepteur que lorsque la pointe est elle-même en contact avec l'encre.

L'arrêt dont nous parlions plus haut est constitué par l'armature de l'électro-aimant, cette armature se dérobe au moment où la pointe passe sur le joint de la feuille d'étain.

Evidemment, outre le mouvement de rotation des cylindres, il se produit un mouvement relatif de translation de ceux-ci par rapport à la pointe et au style.

#### Procédé de raffinage des huiles

On ajoute à l'huile une matière qui rend les savons compacts et empêche leur émulsion dans l'huile. Cette matière est la glycérine qui n'a besoin que d'être introduite dans une proportion de 0,4 à 0,6 0/0 du poids de l'huile, le tout suivant le contenu en acides gras de l'huile, mais toujours en quantité suffisante pour que les savons arrivent à contenir 5 à 10 0/0 de glycérine.

La glycérine donne encore aux savons la propriété de se combiner plus facilement aux matières colorantes et autres impuretés contenues dans l'huile en même temps que les savons.

Au point de vue technique, on procède de la façon suivante: on prépare une solution d'alcali hydraté dans de la glycérine industrielle et on ajoute à l'huile une quantité de cette solution telle que les acides gras soient neutralisés. On chauffe ensuite le mélange jusqu'à 100° et au-dessus, tout en remuant bien la masse. On voit alors des savons compacts, grenus et neutres se séparer et se déposer au fond dès que l'on cesse de remuer le mélange. L'huile neutre peut ensuite être facilement clarifiée par la filtration.

En traitant de même l'huile avec uniquement des alcalis hydratés, il se forme dans la plupart des cas, des savons gluants qui ne se séparent qu'après un temps assez long ou bien il se forme trois couches: une couche d'huile, une couche d'émulsion et, au fond, une couche de lessive.

Des huiles bon marché et surtout celles dont les graisses neutres, lors de la saponification, émettent de grandes quantités de glycérine, peuvent aussi recevoir de la glycérine par la saponification d'une partie de cette graisse neutre, c'est-à-dire une quantité suffisante pour que ladite quantité minima de glycérine soit séparée et attirée par les savons. Il est extrêmement rare qu'il se trouve de la glycérine à l'état libre dans les huiles acides et, dans ce cas, on

est obligé de saponifier une à deux fois autant de graisse neutre qu'il y a d'acides gras à l'état libre dans l'huile.

Par suite de cela, cette dernière saponification du procédé ne peut être employée que dans les cas où les savons séparés peuvent être avantageusement employés. Dans ce dernier cas, il faut aussi chauffer à 100° et au-dessus pour que la glycérine séparée puisse agir, et que des savons compacts et grenus puissent se séparer sans alcalis hydratés libres.

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

### Un nouveau procédé de fabrication du cidre

*Journal of the Society of Arts* reparle de la fabrication du cidre, en particulier des nouveaux procédés basés sur l'application du principe, que certaines parties des végétaux, les feuilles par exemple contiennent des glucosides qui sous l'influence de la fermentation se dédoublent en sucre et en principes odorants du fruit de ce végétal. M. Georges Jacquemin a montré que dans la pomme elle-même outre les principes odorants formés pendant la maturation de ce fruit, il existe une notable proportion de glucoside inodore non encore transformé et qui se dédouble en sucre et en bouquet de fruit si on le soumet à une fermentation. — Au sortir du pressoir les tourteaux de pulpe de pommes sont épuisés de la façon suivante. Ils sont placés dans un bac contenant de l'eau tiède et dont le fond est muni d'un système de tuyaux percés de trous, permettant d'y injecter de l'air. On y introduit en outre de la levure au fur et à mesure de l'arrivée du tourteau émiétté. On maintient pendant 24 h. à 25° c. Il se produit ainsi un commencement de fermentation dans la masse qui est ensuite déversée dans un appareil diffuseur analogue à celui employé pour l'extraction du jus de betterave. On fait circuler dans la batterie des diffuseurs de l'eau à 35° ou 40°, puis dès que les pulpes sont épuisées on élève la température de l'eau de dernière trempée à 80-90°c. pour achever de dégager les parfums et les éthers développés par fermentation dans les trempes successives. Il paraît que cette trempée chaude donne le bouquet caractéristique de la pomme à un degré bien supérieur à celui obtenu par les procédés ordinaires.

### La supériorité économique des fours à coke à cornues.

Le *Journal de l'Iron and Steel Institute* traite

de l'utilisation des produits secondaires des fours à coke et montre que le meilleur moyen pour leur récupération complète consiste à opérer la carbonisation de la houille dans des cornues. Il avait été prétendu à bien des reprises que le coke obtenu en cornue est de qualité inférieure. Or il paraît que non seulement il n'y a pas infériorité en qualité, mais que pour un même prix de revient on obtient la même quantité de coke qu'avec les fours ordinaires et qu'en outre on a toute une série de produits dont la valeur ne pourra aller qu'en augmentant. Bien entendu il y a un certain nombre de règles à observer dans la construction de ces cornues elles doivent être construites de manière que l'on puisse aisément inspecter les diverses parties et suivre la marche de l'opération. Ensuite les parties fortement chauffées doivent être construites de façon indépendante du massif principal du four à cornues de manière à pouvoir être remplacées en peu de temps et à peu de frais. — Avec des cornues convenablement établies, on peut obtenir la totalité des gaz, du goudron, de la benzine et de l'ammoniaque.

### La teinture des fourrures

Gruene traite dans la *Faerber-Zeitung* de la teinture des fourrures. Les deux méthodes généralement usitées sont celle de l'immersion dans un bain approprié ou celle du badigeonnage. Cette dernière convient quand la peau doit rester incolore. Parmi les teintes usuelles il y a le noir et le brun. En vue d'obtenir le noir on soumet les fourrures à un mordant obtenu par la combinaison intime de 3,5 p. de litharge, 1,5 p. de chlorhydrate d'ammoniaque, 2,5 p. d'oxyde de cuivre, 2 p. de potasse ordinaire, la chaux hydratée provenant de 25 p. de chaux vive et environ 150 p. d'eau. On passe ce mordant à deux reprises. Après la dessiccation et l'enlèvement mécanique de l'excès de matières l'on procède à la teinture en noir avec une mixture obtenue par la trituration intime de 25 p. de noix de galle, 4 p. de sulfate de fer, 2 p. d'acétate de cuivre, 2 p. d'alun, 2 p. de sumac, 2 p. de trisulfure d'antimoine, 3 p.5 de litharge et environ 125 p. d'eau.

### Les matières salines des eaux

La *Zeitschrift für angewandte chemie* publie une étude de Fischer relative à l'influence des résidus industriels sur la pureté des eaux de rivières. L'auteur étudie l'influence des diverses impuretés de l'eau.

A remarquer que, si l'excès de sels est nuisible, l'absence l'est au moins autant. L'eau absolument pure est très nuisible à la santé. L'eau distillée enlève aux tissus les sels et les fait gonfler. Les organes cellulaires périssent rapidement dans l'eau distillée.

Ils gonflent par absorption d'eau et perdent la faculté de retenir les sels nécessaires à la vie ainsi que les autres principes solubles, attendu qu'ils les laissent diffuser dans l'eau.

L'eau distillée est en somme un poison du protoplasme qui n'est pas sans être dangereux. Le même empoisonnement des cellules se manifeste en buvant de l'eau distillée.

Le sens du goût proteste déjà contre l'absorption d'eau distillée. On absorbant par mégarde une gorgée d'eau distillée on a une tendance à la vomir. Dans l'estomac les couches de l'épithélium subissent un gonflement prononcé, elles sont lessivées et périssent, tandis que les eaux chargées de chlorure de sodium et les eaux minérales en général ont un effet contraire.

Koeppe fait également ressortir qu'en ce qui concerne l'eau des glaciers, c'est l'absence de substances salines qui est la cause des malaises qu'elle produit parfois. La température de l'eau n'aurait qu'un effet beaucoup plus restreint.

EUG. ACKERMANN.

## BREVETS D'INVENTION

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

286 765 — 14 mars 1899 — **Thaddée Gladysz.** —  
**Méthode de fabrication de la crème de tartre du commerce.**

Lorsqu'on se contente d'extraire du bitartrate préexistant dans les lies et tartres (on peut traiter les lies ne contenant que 10 à 15 p. 0/0 de bitartrate), on commence par préparer des liqueurs chlorhydriques saturées à froid.

On obtient aisément ce résultat en procédant à l'épuisement méthodique des lies ou tartres dans les appareils décrits au brevet français (n° 181.314). On obtient ainsi des liqueurs saturées, limpides (condition indispensable pour la réussite du travail).

Les liqueurs marquant 18 à 20° Be, peuvent être traitées avec deux sortes de réactifs :

- 1° Avec les bisulfites alcalins (type : bisulfite de sodium).
- 2° Avec les terres alcalines (type : chaux hydratée).

Avec le bisulfite de sodium, le travail est d'une grande simplicité.

On doit connaître auparavant la teneur des liqueurs en

potasse, en acide tartrique et connaître également la composition du bisulfite, afin d'obtenir les meilleurs dosages et les meilleurs rendements.

Le mélange des corps réagissants ne peut pas être fait dans des vases en plomb.

Une fois le mélange effectué à froid, en vase clos, le bitartrate se dépose rapidement et si les dosages sont bien faits, le produit est exempt de sel de chaux.

On décante le liquide surnageant qui, chargé de gaz sulfureux, contient la totalité du tartrate de calcium et aussi un peu de bitartrate, ayant échappé à la réaction. Le gaz sulfureux est récupéré au moyen de la vapeur d'eau et renvoyé à la préparation du bisulfite. Les sels tartriques sont envoyés à la fabrication de l'acide tartrique.

Quant au bitartrate obtenu, il est essoré, lavé avec de l'eau froide saturée de bitartrate, séché à l'étuve. Le produit se présente sous forme de poudre blanche, cristalline titrant 98 à 99 p. 0/0.

Si l'on veut remplacer le bisulfite alcalin par la chaux hydratée, on doit doser exactement la chaux par rapport à la potasse des liqueurs.

On doit mélanger aussi intimement que possible la chaux hydratée avec les liqueurs tartriques et on laisse refroidir le mélange.

La sulfitation du mélange doit être soigneusement surveillée afin d'éviter l'échauffement.

Après la saturation, on décante le liquide surnageant, chargé de gaz sulfureux.

Ce dernier est récupéré au moyen de la vapeur d'eau et envoyé dans des absorbeurs à eau froide, tandis que les liqueurs contenant le tartrate de calcium et le bitartrate échappés à la réaction, sont renvoyées à la fabrication de l'acide tartrique.

Le bitartrate précipité est essoré, lavé et séché ; ainsi préparé de premier jet, il contient généralement un peu de tartrate de chaux et titre 94-95 p. 0/0.

On le raffine en le lavant, en vase clos, avec de l'eau sulfureuse à 4° Be.

Le bitartrate, après avoir été lavé à l'eau froide et essoré, titre 98 p. 0/0.

286 828 — 15 mars 1899 — **August Dziutk.** — **Procédé de fabrication de cyanures.**

Il existe un premier procédé de fabrication de cyanures qui consiste à faire réagir l'azote avec les carbures des métaux alcalino-terreux, y compris le magnésium, ces carbures étant présentés à l'azote à l'état de fusion. Dans ces conditions, le métal du carbure absorbe l'azote en formant un azoture qui, à son tour, se combine avec du carbone pour former du cyanure.

Mais on peut obtenir le même résultat en opérant de façon à fondre d'abord, dans le four électrique une matière alcalino-terreuse, par exemple de la chaux ou de la magnésie, à soumettre la matière en fusion à l'action d'un courant d'azote et à ajouter alors du carbone (coke, etc.), par portions, le tout sans couper le courant électrique. Il se forme également de l'azoture qui se transforme ensuite en cya-

nure. Le bioxyde d'azote, qui se forme dans la seconde phase, est conduit hors du fourneau pour être recueilli.

286 725 — 11 mars 1899 — **Société dite : Action Gesellschaft für Anilin Fabrikation.** — **Procédés de production de dérivés nitro-substitués d'acides oxydiphénylaminésulfoniques.**

On peut obtenir l'acide dinitro-oxydiphénylaminésulfonique par l'action du dinitrochlorobenzol 1-3-4 sur l'acide para-amidophénol-ortho-sulfonique, en opérant de la façon suivante :

20,2 kg. de dinitrochlorobenzol 1-3-4 sont dissous dans 200 litres d'alcool.

Une solution de 80,9 kg. d'acide para-amidophénol-ortho-sulfonique, 5,5 Kg. de carbonate de soude, et 15 kg. d'acétate de soude dans 100 litres d'eau est alors ajoutée et le mélange est soumis à l'ébullition dans le réfrigérant à reflux pendant quelques heures.

Le sel de soude du nouvel acide se sépare de la solution, sous forme de cristaux, après la réfrigération. Il forme des lamelles de couleur orange qui sont transformées par chauffage en cristaux colorés en brun, d'un éclat vert foncé. Le nouvel acide se dissout dans l'eau avec une coloration jaune ; dans l'acide sulfurique, il se dissout avec une coloration jaune brun qui, en chauffant devient plus foncée. L'acide dinitro-oxydiphénylaminésulfonique, obtenu de la manière décrite, teint la laine en jaune citron et fournit des nuances jaune brun sur laine mordancée en chrome.

On peut également produire d'autres dérivés similaires : 1° par l'action de l'acide ortho-nitrochlorobenzol-para-sulfonique ou l'acide para-nitrochlorobenzol-ortho-sulfonique sur le para-amidophénol ; 2° par l'action de l'acide ortho-nitrochlorobenzol-para-sulfonique ou de l'acide para-nitrochlorobenzol-ortho-sulfonique sur l'acide para-amidophénol-ortho-sulfonique.

286 746 — 13 mars 1899 — **Société Curling's Tannery limited.** — **Procédé perfectionné de tannage des cuirs et peaux et appareil pour servir à son application.**

On soumet d'abord les cuirs ou peaux à un lavage préliminaire, à un nettoyage et à un traitement épilatoire, ce dernier étant effectué au moyen de la chaux, à la manière ordinaire ; les cuirs sont ensuite soigneusement lavés dans de l'eau en mouvement de préférence à une température de 18 à 20° c. pour enlever toute tache de chaux, car sa présence formerait du carbonate de chaux et enlèverait de la sorte aux cuirs de la souplesse et de la couleur et, en s'opposant à la diffusion de la manière tannante, diminuerait le rendement final.

L'eau employée sera, autant que possible, privée de fer et, au préalable, il sera toujours bon de l'analyser.

Les cuirs sont alors aptes à recevoir le procédé de tannage, de trempage ou de gonflement et, à cet effet, on emploie des bains composés des extraits suivants, soit séparément ou combinés.

Ext. : Angélie : Silvest. :

Berber : dunit :

Fol : Vaccin : Myrtill :

Eric : vulg. :

On dilue ces extraits et on les rend acides par des agents qui donnent un gonflement mathématiquement connu, pendant les différentes phases des opérations, et produisent une action très avantageuse sur les peaux.

La combinaison de ces extraits dépend de la nature et des différents genres de peau à traiter, auxquelles ils doivent être appliqués et aussi du climat de la région dans laquelle s'opère le tannage.

Les bains sont soumis à un mouvement mécanique qui facilite la pénétration.

Les cuirs ou peaux sont alors placés dans des récipients à circulation, dans lesquels est effectué le tannage proprement dit et dans lesquelles la liqueur tannique est introduite et mélangée avec un agent convenable comme par exemple le *Berber* : dunit ; pour augmenter sa diffusion.

Les récipients employés sont, en quelque sorte, des auto-claves d'une forme spéciale où les cuirs sont suspendus séparément côte à côte librement et sans tension ; au moyen d'une pompe, on maintient constamment la liqueur en circulation de manière à ce qu'elle soit partout de même titre et homogène ; un gril est convenablement disposé pour empêcher le gravier ou les matières étrangères de détériorer la pompe.

Au moyen de ce procédé, on peut tanner des cuirs lourds en 24 heures, et des cuirs légers en moins de 40 minutes.

286 967 — 18 mars 1899 — **Société Actien Gesellschaft für Treber Trocknung.** — **Procédé de fabrication d'acide acétique pur au moyen de lessives brutes d'acétate de chaux.**

On peut fabriquer de l'acide acétique pur en partant des lessives brutes d'acétates de chaux ; ce procédé est basé sur la formation du sel double d'acétate de chaux et de chlorure de calcium, composé double qui est facilement précipité de ses solutions suffisamment concentrées sous forme d'une masse cristalline.

Ce composé inaltérable à l'air, peut être précipité, presque à l'état de pureté absolue, des solutions d'acétate de chaux même impures,

L'acide acétique pur est obtenu du sel pur en le distillant avec un acide approprié. En employant pour sa décomposition de l'acide chlorhydrique, on peut extraire du résidu de distillation du chlorure de calcium et réemployer celui-ci dans le procédé.

En pratique, le procédé consiste donc à ajouter à la solution d'acétate de chaux de la lessive de chlorure de calcium et à évaporer le liquide jusqu'à ce qu'il reste une masse consistante cristallisée. Cette masse, après réfrigération, est soumise à l'action centrifuge pour en séparer la lessive qui contient la plus grande partie des impuretés et obtenir ainsi des cristaux à peu près purs. Ceux-ci sont séchés et distillés avec un acide : de l'acide chlorhydrique par exemple, afin d'obtenir de l'acide acétique pur.

287.010 — 20 mars 1899 — **Wilhelm Borchers** — **Procédé de chauffage électrolytique de substances non ou difficilement fusibles, pulvérulentes ou compactes.**

Voici les revendications de ce brevet :

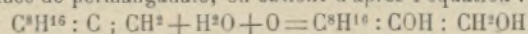
1<sup>o</sup> Un procédé de chauffage continu dans les fours électriques, caractérisé par l'introduction des matières à traiter entre les électrodes, de forme et de disposition appropriées, de façon à les intercaler dans le courant comme résistance, à l'effet de leur faire subir un chauffage progressif avant leur entrée dans la zone de l'arc.

2<sup>o</sup> Pour la fabrication de carbure de calcium ou le chauffage de substances non fusibles, l'emploi d'un four caractérisé par la disposition en pente d'un pôle de charbon, à épaisseur diminuant vers l'extrémité et en angle par rapport à un autre pôle de charbon mobile, tandis que la matière en traitement, disposée sur le premier pôle avance graduellement et est intercalée dans le courant comme résistance d'épaisseur également décroissante, par conséquent d'intensité croissante.

3<sup>o</sup> Dans le four caractérisé sous le n<sup>o</sup> 2, la disposition du pôle en pente pour le transport de matières non fusibles, de façon à produire l'avancement progressif de celles-ci par un mouvement de va-et-vient continu.

287.063 — 21 mars 1899 — **Krauth**. — **Procédé pour la production de la déhydroionone et de ses homologues.**

Lorsqu'on traite le cyclolinoolène avec une dissolution diluée de permanganate, on obtient d'après l'équation :



le glycol du cyclolinoolène.

On transforme ce glycol, d'une manière convenable, en l'aldéhyde  $C^8H^{16} : CH : CHO$  appelée 2-2-6-triméthylcyclohexane-1-méthylal.

Celui-ci possède à un très haut degré, relativement aux terpène-aldéhydes aliphatiques, la propriété de se combiner dans des condensations, avec les Cétones de la formule générale  $CH^3 : CO : R$ , sous l'influence des agents alcalins.

Ainsi, par exemple, la condensation de la dite aldéhyde avec l'acétone en présence d'une solution alcoolique d'étylate de sodium se produit avec une extrême rapidité et avec un rendement approximativement quantitatif.

1<sup>er</sup> EXEMPLE. — On ajoute lentement au mélange de 500 g. de cette aldéhyde 500 g. d'acétone et autant d'alcool, en refroidissant convenablement et en agitant, une solution de 30 g. d'étylate de sodium et de 300 g. d'alcool. Il convient de laisser reposer pendant quelque temps ce mélange en réaction ; on neutralise soigneusement avec un acide minéral non volatil, et après avoir éliminé l'alcool, on distille la déhydroionone par la vapeur d'eau.

On peut purifier le produit par rectification dans le vide.

2<sup>o</sup> EXEMPLE. — On mélange 500 g. de cette aldéhyde, 500 g. de Cétone méthyl-éthyle et 500 g. d'alcool, en refroidissant, avec 50 cc. d'une solution d'étylate de sodium

à 10 pour cent, et on laisse reposer pendant 12 heures. Ensuite on mélange avec un acide non volatil et on distille après avoir éliminé l'alcool au moyen de vapeur d'eau. On décante l'huile qui surnage et on la purifie par rectification dans le vide.

286.907 — 17 mars 1899. — **Société anonyme pour la fabrication de cartouches et projectiles et M. Delattre**. — **Nouveau procédé de fabrication d'explosifs.**

Pour atténuer les inconvénients inhérents à la nature hygroscopique du nitrate d'ammoniaque, on a déjà tenté de le remplacer partiellement par d'autres composés n'ayant pas le même défaut, et notamment par l'oxalate d'ammoniaque.

Mais, cette substitution partielle de l'oxalate d'ammoniaque au nitrate d'ammoniaque, sans autre modification, a pour effet de diminuer encore la sensibilité du composé et de le rendre même complètement inutilisable dans le cas où cette substitution s'effectuerait dans des proportions suffisantes pour produire le résultat envisagé.

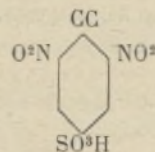
La substitution d'un mélange d'oxalate d'ammoniaque et d'un nitrate autre que le nitrate d'ammoniaque, est possible à la condition de remplacer, aussi les hydrocarbures ou nitro-hydrocarbures par des composés plus facilement décomposables, tels que les nitrates des amidodérivés ou nitro-amidodérivés du benzène, du toluène, du naphthalène.

Par exemple le composé suivant, dont la température de détonation est inférieure à 1900°, détone franchement sous le choc d'une amorce n<sup>o</sup> 5 et n'est pas hygroscopique :

Nitrate de baryum . . . . .	78 parties
Oxalate d'ammonium. . . . .	10 "
Nitrate d'aniline. . . . .	12 "

287.180 — 24 mars 1899 — **Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation**. — **Procédé de production d'un acide dinitrochlorobenzènesulfonique.**

La constitution de l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique, inconnu jusqu'à présent, peut être représentée par le schéma suivant.



Voici comment on le prépare : on introduit 34 kg. de chlorobenzène dans un mélange de 72 kg. d'acide sulfurique concentré (monohydraté) et de 30 kg. d'acide sulfurique fumant, contenant 25 0/0 d'anhydride. On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que le chlorobenzène ait disparu. Après refroidissement, on ajoute 26 kg. d'acide azotique fumant (à 87 0/0) et on achève la nitration à la température d'environ 40° c.

On laisse reposer pendant 2 heures, puis on ajoute 100 kg.

d'acide sulfurique contenant 60 0/0 d'anhydride et 40 kg. de nitre ; on chauffe le mélange, pendant 2 à 3 heures, à la température de 120 à 130° C. L'isolation de l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique formé se fait par tous les moyens connus.

Le sel de potasse de cet acide est assez soluble dans l'eau chaude, difficilement soluble, dans l'eau froide. Il se sépare de sa solution aqueuse en cristallisant sous forme de petites aiguilles incolores ; il fond à une température d'environ 300° et il détonne à une température plus élevée.

237.232. — 27 mars 1899 — **Fritz Projahn** — **Procédé pour la préparation d'anhydrides alcalins ou alcalino-terreux, de carbonates alcalins et d'aluminates.**

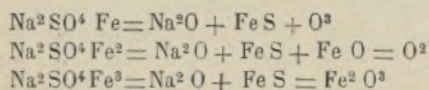
Ce procédé est basé sur l'action, à la température du rouge blanc, de métaux purs sur des sels riches en oxygène tels que les sulfates et les azotates.

Le métal décompose les sulfates avec formation de sulfure métallique et d'oxyde métallique et, avec dégagement éventuel d'oxygène. La base du sel est séparée à l'état anhydre.

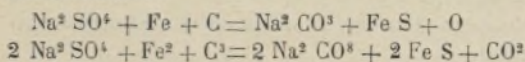
Avec les nitrates, la décomposition s'opère avec production de l'oxyde métallique et des composés oxygénés de l'azote les moins riches en oxygène. La base du sel est également séparée à l'état anhydre.

L'action des métaux sur les sulfates paraît être la plus importante, au point de vue pratique. A titre d'exemple, prenons comme type les sulfates, par exemple le sulfate de soude, et comme type de métal, le fer.

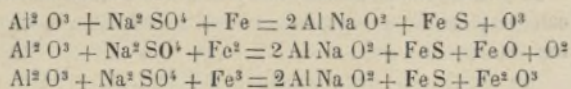
La réaction chimique se maintient vraisemblablement dans le cadre des formules suivantes :



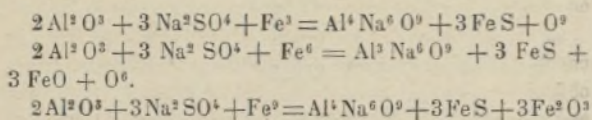
Si l'on fait entrer du carbone dans la réaction il se forme des carbonates :



avec de l'alumine, il se transformera des aluminates :



ou bien encore :



Il s'ensuit que la réaction peut être conduite de manière à produire un dégagement d'oxygène ; d'autre part, l'emploi d'azotates mettant en liberté les composés oxygénés de l'azote les moins riches en oxygène, il est permis de prévoir qu'on pourra combiner avec avantage ces deux réactions pour opérer la recombinaison des gaz en acide sulfurique : ce résultat peut-être obtenu soit par le mélange préalable des corps voulus, soit par la combinaison des gaz résultant

des deux réactions séparées. D'ailleurs, l'application partielle de la réaction des nitrates peut favoriser la réaction des sulfates.

Ce procédé peut également être employé pour les sels alcalino-terreux.

La mise en œuvre de ce procédé se fait en chauffant au rouge blanc, dans un four approprié un mélange des produits indiqués par les formules. Le produit de la fusion est ensuite épuisé par l'eau et la lessive, et les résidus sont traités par les procédés connus.

Les avantages du procédé sont la simplicité des opérations et la possibilité d'utiliser tous les sous-produits. Ainsi, en employant le fer comme métal de réduction, et lorsqu'on a employé des sulfates le résidu lavé peut être grillé pour obtenir des acides sulfureux et sulfuriques et le résidu de la desulfuration peut être ramené à l'état métallique par traitement au haut fourneau.

La production de fonte pulvérisée convient pour le mieux au procédé du haut fourneau en projetant les produits dans l'eau et en les écrasant ensuite plus finement avec un concasseur à cylindres.

Tous les métaux, autres que le fer, peuvent également être employés de la même manière.

Ce procédé est d'une grande importance pour le traitement de la bauxite riche en fer, puisque le résidu du traitement des aluminates constitue un bon minerai de fer.

287 276 — 28 mars 1899 — **Société dite, The Marsden Cy.** — **Produit industriel nouveau, tiré de la moelle végétale pouvant servir de garniture, de véhicule pour liquide, etc.**

On sépare d'abord la moelle végétale de son enveloppe ligneuse, ou de la partie externe fibreuse de la tige de maïs, en chauffant et triturant la moelle en lui faisant subir, dans quelques cas, l'opération du concassage jusqu'à ramener les particules à la grosseur de grains de riz et en lui faisant l'action d'un courant d'air préalablement chauffé.

Le concassage de la moelle se fait préférablement par action percutante ; la matière qui a été déposée dans les cellules et changée par la chaleur, est ainsi dégagée de sorte que le courant d'air qui suit peut facilement enlever cette matière, en pratique, on fait subir à la moelle des opérations répétées de chauffage de battage et de lavage par l'air, jusqu'à ce que le résultat voulu soit obtenu. Plus la température qu'on fait subir à la moelle est élevée, mieux cela vaut mais il faut avoir soin d'en empêcher l'inflammation. Au besoin, le chauffage peut se faire simultanément avec le concassage.

Ce nouveau produit a des caractéristiques chimiques différentes de celle de la moelle naturelle séchée, comprimée ou non. Ces changements chimiques sont indiqués par des changements de réaction plus lents, qui ont lieu avec les réactifs ; ils sont aussi démontrés par ce fait : que la nouvelle moelle est plus ferme et plus coriace que la moelle naturelle ; elle ne devient pas fragile avec le temps, et se casse moins lorsqu'elle est coupée en morceau ; les éléments chimiques s'y

trouve en proportions très différentes. Par exemple, le nouveau produit contient 7,08 % de glucose, tandis que la moelle naturelle n'en contient que 3,55 % ; le produit nouveau contient 6,37 % de corps fournissant du glucose et calculés comme amidon tandis que la moelle naturelle n'en contient que 3,2 %. Le produit nouveau contient près de quatre pour cent de carbone additionnel de plus que l'ancien produit. En outre, il répond très différemment à l'action de certains réactifs.

Bien que, par comparaison, l'on mentionne l'emploi du nouveau produit comprimé pour absorber l'eau, on peut aussi s'en servir dans tous les cas où il s'agit de faire absorber un volume considérable de liquide quelconque. Ainsi, la moelle préparée est spécialement applicable comme véhicule de liquides, pour porter de l'huile, par exemple, devant servir dans les boîtes à graisse pour essieux, etc., ou comme absorbant pour la nitroglycérine dans la dynamite.

287 298 — 28 mars 1899 — Favre. — Composition pour donner du brillant aux métaux, peintures vernies ou non, cuir, etc.

Cette composition se prépare en mélangeant intimement, à peu près dans les conditions indiquées, les matières suivantes :

Valvoline . . . . .	25 parties
Benzine . . . . .	22 "
Tellurine . . . . .	20 "
Tripoli . . . . .	20 "

On obtient ainsi une pâte convenablement molle, qui est prête pour l'usage.

Les proportions de ces diverses substances peuvent être, au besoin, légèrement modifiées, suivant qu'on veut obtenir une pâte plus ou moins dure.

287 370 — 30 mars 1899 — Van Laer. — Procédé de décomposition physiologique des levures pour la transformation des composants obtenus aux produits industriels.

Il faut chercher un corps qui détermine l'hypersécrétion la plus abondante des matières protoplasmiques et en même temps le plus avantageux pour les emplois industriels. Il en existe plusieurs parmi lesquels on peut citer : les composés basiques (par exemple, l'urée), des acides tels que les acides citrique et oxalique, les aldéhydes, la dextrine les glucoses, les chlorures alcalins, les sucres, les phosphates alcalins, les sulfates d'ammoniaques et ferreux, l'alun et surtout le chlorure de sodium.

La levure, en mélange avec l'un de ces agents, par exemple le chlorure de sodium, dans la proportion de 2 % au moins, est abandonnée à la décomposition physiologique dans un malaxeur approprié. La liquéfaction étant accomplie, l'autofermentation se produit, ce que l'on constate en voyant la masse se boursouffler et doubler à peu près de volume pour reprendre son volume vers la fin de l'opération, après 10 à 15 heures.

Cette autofermentation est due à ce que le pouvoir fer-

mentatif des cellules, par suite de l'isolement physiologique de leur liquide, s'exerce sur les matériaux hydrocarbonés de celui-ci de manière à les transformer en alcool.

Lorsque la déviation polarimétrique à gauche est devenue sensiblement constante, on filtre ou on passe à la turbine pour obtenir ainsi une solution de sucre intervertie absolument brillante et une partie de résidu R qui n'ont presque rien perdu de leurs principes nutritifs pendant l'interversion.

La partie liquide est soumise à la distillation par laquelle on récupère l'alcool pendant que l'albumine se coagule par la chaleur.

Lorsque l'alcomètre ne décèle plus d'alcool dans le distillatum, on décharge l'alambic en vue de filtrer le liquide restant, de le débarrasser de l'albumine coagulée et d'obtenir un nouveau liquide riche en albumine et en peptones qui, concentré à l'air libre ou dans le vide, laisse comme produit final un excellent extrait alimentaire. Le sous-produit de la distillation (l'albumine coagulée) peut être séché ou bien transformé en matières protéiques solubles d'après les méthodes classiques.

Le sous-produit provenant de l'interversion du sucre est mis en digestion dans l'eau à 50° C., puis filtré à nouveau pour récupérer d'une part une troisième partie liquide, sans amertume et ne se coagulant plus par la chaleur ; on l'utilise en l'ajoutant à l'autre partie liquide, avant la concentration de l'ensemble en extrait alimentaire.

Le résidu de cette filtration, très riche en hydrate de carbone, peut être séché comme les drèches de brasseries et utilisé comme aliment de bétail ne contenant plus l'excès de matières azotées de la levure ordinaire.

Au lieu de servir à cette fin, il peut aussi être transformé en liquide glucosé par chauffage sous pression, en présence d'un acide ( $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ), ou bien transformé en oxalate d'après les procédés connus, par chauffage avec  $\text{AzH}_3$  ou des lessives alcalines concentrées.

287 433 — 1<sup>er</sup> avril 1899 — Gendre. — Procédé pour la fabrication du cyanure de potassium.

On peut obtenir un charbon azoté au moyen de vieux cuirs que l'on trouve abandonnés dans le commerce et à très bas prix.

On chauffe ces vieux cuirs dans des cornues en fonte, à basse température on obtient ainsi un charbon très riche en azote.

La carbonisation est poussée à un degré tel que ce charbon azoté puisse être facilement réduit en poudre. On obtient en plus, comme produit de distillation des huiles essentielles de Dippel (*aniline*), des eaux ammoniacales et des gaz qui peuvent être utilisés à la cuisson.

Le charbon azoté est réduit en poudre et on fait le mélange suivant :

- 1 partie de charbon azoté ;
- 1 partie de carbonate de baryte ;
- 1 partie de carbonate de potasse ;

Ce mélange est chauffé au rouge sombre, pendant environ 2 heures, dans des cornues en terre réfractaire.

- tion au brevet pris, le 28 décembre 1897, pour appareil servant à l'injection complète ou saturation des bois.
- 287 450 — 1<sup>er</sup> avril 1899 — Boulangier. — Procédé de concentration méthodique des liquides végétaux ou simplement visqueux.
- 287 510 — 4 avril 1899 — Société dite : Vaughn machine Company. — Système perfectionné d'appareil laveur extracteur applicable à la lixiviation des écorces tannifères et à d'autres usages.
- 237 017 — 30 mars 1899 — Mecus. — Certificat d'addition au brevet pris, le 14 mars 1894, pour l'utilisation du gaz, provenant de la fermentation, à la proportion des bicarbonates et du gaz carbonique liquéfié.
- 266 953 — 30 mars 1899 — Otto. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 mai 1897, pour appareils à électrodes mobiles pour la production de l'ozone et autres applications.
- 279 438 — 29 mars 1899 — Société saline Schweizerhalle von Glenck Komman. — Certificat d'addition au brevet pris, le 4 juillet 1898, pour procédé d'épuration des eaux salines.
- 287 330 — 29 mars 1899 — Société L. Durand, Huguenin et Cie. — Production de nouveaux colorants bleus.
- 287 514 — 4 avril 1899 — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de préparation d'un colorant noir direct pour coton.
- 287 518 — 4 avril 1899 — Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St-Denis. — Procédé de préparation de colorants sulfurés noirs.
- 287 546 — 5 avril 1899 — Marx. — Procédé pour la conservation du pain.
- 287 367 — 38 mars 1899 — Sigandès. — Nouveau cylindre à âme métallique et à lame hélicoïdales interchangeables s'adaptant aux machines Molinier et similaires, à l'usage des mégissiers et tanneurs, pour travaux dits de rivière et de corroirie.

### 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.

### AVIS. — OFFRES ET DEMANDES

#### GOUVERNEMENT FÉDÉRAL HELVÉTIQUE

##### Mise au concours

La loi fédérale concernant la fabrication et la vente des allumettes, du 2 novembre 1898 autorise le Conseil fédéral à « acquérir et à communiquer aux fabricants les nouveaux procédés de fabrication qui se recommanderaient tout parti-

culièrement à son attention au point de vue de la santé et de la sécurité des ouvriers et du public ». Cette loi prévoit non seulement la fabrication des allumettes suédoises mais vise notamment à encourager la fabrication d'une allumette non dangereuse, ne contenant pas de phosphore blanc et pouvant s'allumer sur toute surface.

Le Conseil fédéral invite en conséquence les propriétaires de produits de ce genre, en Suisse et à l'étranger, qui seraient disposés à vendre leurs inventions à adresser leurs offres, d'ici la fin de septembre prochain, au Département fédéral de l'industrie, à Berne.

Ces offres doivent renfermer :

1. La composition exacte, au point de vue quantitatif, de la pâte fulminante ;
2. L'exposé précis du mode de fabrication ;
3. Des échantillons d'allumettes dans le ou les paquetages projetés ;
4. Les conditions auxquelles le propriétaire céderait son procédé au Conseil fédéral.

Les produits transmis seront soumis à l'examen d'une commission d'experts, sous garantie du secret de fabrication.

Berne, le 14 juillet 1899.

Par ordre du Conseil fédéral,  
Chancellerie fédérale suisse.

#### Association internationale

La réunion annuelle de l'Association Internationale des chimistes s'occupant des cuirs et peaux aura lieu cette année du 28 août au 1<sup>er</sup> septembre dans le Laboratoire des Industries des cuir à Copenhague.

Voici les questions qui seront traitées dans cette réunion :

- 1<sup>o</sup> Proposition concernant la méthode dite à la poudre de peau, par M. le professeur Procter ;
- 2<sup>o</sup> Analyse, des jus détermination des acides et du tanin dans les jus de tannerie, par M. le professeur Procter ;
- 3<sup>o</sup> Extraction des matières tanantes, par MM. Boegh et Dr Parker ;
- 4<sup>o</sup> Analyse des huiles et des graisses — forme du rapport et méthodes d'appréciation ;
- 5<sup>o</sup> Moyens à employer pour évaluer la nature et la composition des extraits tanniques, par Dr Parker ;
- 6<sup>o</sup> Détermination des acides minéraux dans le cuir, en présence de sulfates et de chlorures, par MM. Hugler et Dr Parker.
- 7<sup>o</sup> Recherches récentes et importantes.

D'autres sujets pourront être l'objet de discussions si le Président et le secrétaire sont avisés 24 heures à l'avance.

Le Secrétaire de l'Association  
Internationale pour la France :  
FERDINAND JEAN

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

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