

# 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**



Nº 117.

TOME X.

SEPTEMBRE 1899

## TANINAGE ET COLLAGE DES MOÛTS

DESTINÉS A LA FABRICATION DU VIN DE CHAMPAGNE

Un de nos abonnés nous ayant demandé s'il existait pour le dosage du tanin dans les vins blancs destinés à la préparation du vin de champagne, un procédé plus simple que celui préconisé par le regretté et savant œnologue Salleron, nous avons pensé qu'il serait intéressant pour nos lecteurs de faire de cette question l'objet d'un article.

Pour se rendre compte de l'intérêt de cette question il faut rappeler que les vins blancs destinés à la fabrication des vins mousseux, subissent un certain nombre de traitements, parmi lesquels le taninage et le collage du moût ne sont pas les moins importants.

Le moût renferme, en effet, des matières albuminoïdes qu'il est nécessaire de précipiter par le tanin, pour empêcher le vin de devenir filant et assurer sa conservation. La colle de poisson que l'on ajoute ensuite au moût, porte son action sur la matière colorante et sur l'excès de tanin pour former un dépôt dense qui entraîne toutes les matières en suspension, rend facile le dégorgeage des bouteilles et parfait la clarification du vin.

Si le taninage et le collage ne sont pas faits dans

de bonnes conditions, le vin contiendra des matières organiques azotées qui pourront nuire à sa conservation ; il faut donc additionner le moût d'une dose de tanin suffisante pour précipiter toutes ces matières.

Les fabricants de vin de Bourgogne ajoutent de 10 à 20 gr. de tanin par 2 hectolitres de moût et collent avec 1 à 5 gr. de poisson, pour la même quantité de moût.

Lorsque l'emploi du tanin et de la gélatine ne repose sur aucune donnée scientifique, il peut arriver, la quantité d'albuminoïdes contenue dans le moût pouvant varier selon les cépages ainsi que la dose du collage, que la dose de tanin employée ne soit pas suffisante dans tous les cas.

M. Salleron, qui a attaché son nom à tant de procédés ingénieux et pratiques, avait bien voulu appeler mon attention sur l'importance de cette question, et l'intérêt qu'il y aurait, pour les viticulteurs à être mis en possession d'un procédé facile de dosage du tanin, qui permet de déterminer la dose de tanin nécessaire pour précipiter les matières albuminoïdes du moût et la totalité de la gélatine apportée par le collage.

Au cours des études que j'ai faites en vue de résoudre ce problème, j'ai reconnu que le tanin contenu dans le vin était apporté, en majeure partie,



par les rafles et les pépins du raisin, lors du cuvage ; que les matières astringentes cédées par ces parties de la grappe se composent d'un acide analogue à l'acide tanique, c'est-à-dire capable de précipiter les albuminoïdes et la gélatine et d'un autre acide que je nommerai acide œnogallique, qui ne précipite ni les albuminoïdes, ni la gélatine.

Le moût renfermant une assez forte quantité d'albuminoïdes, j'ai été conduit à supposer, que dans la grande majorité des cas, le moût ne pouvait contenir de tanin libre ou œnotanin, puisque ce tanin précipite l'albumine végétale, et que l'acide astringent qu'on trouve dans le moût est de l'acide œnogallique.

Les recherches faites sur deux moûts obtenus avec du raisin blanc et rouge d'Epernay et destinés à la fabrication du vin de champagne, ont confirmé cette hypothèse. En effet, si le moût contient du tanin libre, il ne doit pas renfermer de matières albuminoïdes solubles et l'addition du tanin ne devra pas produire de précipité. Or, si l'on ajoute du tanin au moût, on observe un léger précipité qui devient beaucoup plus abondant, si on neutralise partiellement l'acidité du moût.

Comme d'autre part, le moût ne se trouble pas lorsqu'on le neutralise avec du carbonate alcalin ; on ne peut pas supposer qu'il renferme du tanate d'albumine dissous à la faveur des acides du vin et on est autorisé à conclure que l'acide astringent contenu dans le moût est de l'acide œnogallique et non de l'acide œnotanique. Du reste, le moût additionné de gélatine reste limpide, tandis qu'il devient opalescent et trouble lorsqu'il reçoit du tanin et une petite quantité de gélatine, et cela se manifeste sans qu'il soit nécessaire de le neutraliser.

Les acides du moût dissolvent cependant une certaine quantité de tanate d'albumine car le moût additionné de tanin et de gélatine fournit un précipité plus abondant dans le moût neutralisé que dans le moût acide.

Le tanate de gélatine étant sensiblement soluble dans les acides du moût, quel que soit l'excès de tanin ajouté, il restera toujours du tanate de gélatine en solution et ce ne serait qu'en abaissant le degré d'acidité du moût, qu'on pourrait diminuer cette solubilité. La petite quantité de tanate de gélatine dissoute dans le vin de champagne, a sans doute peu d'influence sur la conservation de ce vin, parce qu'il est très alcoolique et chargé d'acide carbonique ; mais dans les vins blancs ordinaires, si sujets à devenir filants, gras, le tanate de gélatine dissous joue peut-être un rôle important.

Si les moûts ne renferment pas de tanin, mais, comme je crois l'avoir démontré, contiennent seulement de l'acide œnogallique, qui ne précipite ni la matière albuminoïde, ni la gélatine, la question du tanissage et du collage se résume à déterminer quelle quantité de tanin ajouté sera précipitée par les albuminoïdes du moût, de façon à pouvoir calculer à quelle dose devra être fait le collage pour précipiter le tanin resté en solution.

Le procédé préconisé par Salleron, pour le dosage du tanin dans les moûts, est le procédé Carpeni, modifié par M. Pi. Dans ses parties essentielles, ce procédé consiste à précipiter le tanin par une solution ammoniacale d'acétate de zinc. On évapore au bain-marie jusqu'au  $\frac{1}{3}$  au moins du volume primitif. On ajoute ensuite de l'eau bouillante, puis de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à réaction alcaline et l'on filtre le précipité. Ce précipité convenablement lavé est dissous dans l'acide sulfurique dilué et le tanin est titré par le procédé Löwenthal, au moyen d'une solution de permanganate de potasse, en présence d'un excès de carmin d'indigo. Le point final de l'opération est indiqué par le virage au jaune franc de la teinte bleue primitive.

Je ne m'attarderai pas à critiquer le procédé Löwenthal, ce travail ayant été fait par M. Rau (*Moniteur scientifique*, janvier 1888). Mais je crois nécessaire de présenter quelques observations en ce qui concerne les précipitations du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal, procédé qui a été recommandé pour séparer le tanin de l'acide gallique.

J'ai reconnu, en effet, que si l'on traite une solution d'acide gallique pure par la solution d'acétate de zinc ammoniacale, dans les conditions spécifiées plus haut, c'est-à-dire en évaporant au  $\frac{1}{3}$  la solution primitive et reprenant par l'eau bouillante rendu ammoniacale, il se forme un abondant précipité de gallate de zinc, et que pour redissoudre ce précipité il faut employer une quantité d'ammoniaque telle qu'elle redissoudrait du tanate de zinc précipité dans les mêmes conditions.

Ce procédé ne convient donc pas pour la précipitation du tanin en présence d'acide gallique et appliqué à l'analyse du moût il conduit à doser comme tanin, l'acide œnogallique, qui en diffère essentiellement par son action sur la matière albuminoïde et la gélatine.

Pour déterminer la quantité de tanin qui sera précipité par les albuminoïdes du moût, je titre à la solution d'iode 10 cc. du moût à traiter. Ce premier titre fait connaître le volume de solution d'iode titré, correspondant à l'acide œnogallique et aux matières



qui peuvent agir sur la solution d'iode comme les acides astringents.

D'autre part, dans 100 cc. du même moût on ajoute 0 gr. 4 de tanin pur, on agite et on filtre. Sur 10 cc. du moût taniné et filtré, on détermine le volume de solution d'iode correspondant au tanin resté en solution, à l'acide œnogallique et aux autres matières pouvant agir sur la solution d'iode, comme dans le cas du moût primitif.

En retranchant le premier titre du second, on a par différence le volume de solution d'iode absorbé par le tanin resté en solution. La solution d'iode étant titrée par rapport à 0,01 de tanin pur on calcule le poids de tanin d'après le volume de solution d'iode donné par la différence entre les deux titrages effectués dans le moût taniné et sur le moût brut, l'on obtient ainsi par différence la quantité de tanin insolubilisée par un litre de moût.

Pour déterminer la quantité de tanin qui peut être fixée pendant le collage du moût, il y a lieu de tenir compte autant que possible de la solubilité du tanate de gélatine dans les acides du moût. D'après une série d'essais faits sur des mélanges présentant la composition moyenne du moût j'ai reconnu que 82 à 83 gr. de tanin précipitent 100 de colle de poisson dissoute.

Sachant la quantité de tanin qui sera insolubilisée par les matières albuminoïdes d'un litre de moût, la dose à laquelle le collage doit être fait et que pour 100 de colle de poisson il faut employer 82 à 83 gr. de tanin, il devient facile de calculer la dose de tanin qu'il faudra ajouter dans le moût, pour le clarifier.

Dans le prochain article j'exposerai la méthode à l'iode avec tous les détails nécessaires et son application au dosage du tanin et de l'acide œnogallique dans les vins.

FERDINAND JEAN.

### NOUVEAU PROCÉDÉ

#### pour la préparation de la peau de gants genre chamois

Ce procédé consiste à dépouiller les peaux, destinées à la fabrication du gant genre chamois, dans des pelains de chaux. Le poil étant enlevé, les peaux sont lavées à l'eau, dans un turbulent, puis traitées par une solution de formol. Au sortir du bain de formol les peaux sont traitées par une solution de carbonate

de soude, lavées à l'eau, puis teintées avec du brun de Bismark.

Au cours d'un voyage fait à Copenhague nous avons eu l'occasion d'examiner des gants préparés par ce nouveau procédé. Ces gants sont très souples, très doux et peuvent être lavés dans de l'eau de savon sans être détériorés. Ce nouveau procédé, sur lequel nous n'avons pu avoir de plus amples détails, paraît très avantageux à tous égards et serait dû à M. Pullmand de Londres.

FERDINAND JEAN.

Notre rédacteur en chef, M. Ferdinand Jean, a été délégué, par l'industrie des cuirs et peaux, pour prendre part aux travaux de l'association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux. Cette réunion internationale s'est tenue à Copenhague du 28 août au 1<sup>er</sup> septembre; elle a étudié un certain nombre de questions très intéressantes, qui feront l'objet d'un rapport de notre rédacteur en chef.

M. Ferdinand Jean a été nommé vice-président de l'association et sur sa proposition il a été décidé que la prochaine réunion de l'association internationale aurait lieu à Paris en 1900.

### LE SULFURE DE CARBONE

SES PROPRIÉTÉS — SA FABRICATION — SES USAGES

En publiant ce travail, je n'ai pas la prétention d'offrir aux lecteurs de la *Revue de Chimie Industrielle*, quelque chose d'absolument nouveau; car la généralité doit être connue de beaucoup d'entre eux, mais il est certain que quelques considérations pratiques échappent toujours aux meilleurs auteurs, ou qu'ils négligent de les faire connaître dans leurs exposés; j'ai cru qu'il pourrait être utile et intéressant d'en citer quelques-unes se rattachant à la fabrication du sulfure de carbone, en décrivant les procédés industriels employés à l'heure actuelle pour l'obtention de ce produit et en faisant également connaître ses nouvelles applications; en un mot d'apporter dans cette question mon humble gerbe et à l'unir aux moissons déjà recueillies par tant d'esprits éclairés.

*Le sulfure de carbone.* — Equivalent  $C_2S_2 = 76$ . Poids atomique  $CS_2 = 76$  — liquide à la température ordinaire, est très mobile, très volatil, plus lourd que l'eau, véhicule dans lequel il n'est, pour ainsi dire, pas soluble. Sa densité est de 1.293, il



bout à 45° c., la densité de sa vapeur est de 2.645 et correspond à 2 vol. Il se vaporise très rapidement à l'air en produisant un froid intense; l'abaissement de la température peut aller jusqu'à - 60°, quand on active l'évaporation à l'aide de la machine pneumatique.

Il a été solidifié à - 116° et fond à - 110, aussi peut-on s'en servir pour construire des thermomètres destinés à indiquer les basses températures.

Lorsqu'il n'est pas chimiquement pur, il possède une odeur fétide rappelant celle des choux pourris et qu'on attribue à la présence d'hydrogène sulfuré et de certains composés hydrogénés du sulfure de carbone; mais une fois purifié, son odeur est plutôt agréable et rappelle un peu celle du chloroforme.

Il est très inflammable, ses vapeurs, mélangées d'air dans certaines proportions, peuvent s'enflammer à la température de 70° cent., et si le mélange de ses vapeurs avec l'air se trouve dans un espace fermé, une explosion se manifeste aussitôt.

Les dangers de la manipulation du sulfure de carbone sont réels, mais il ne faut pas les exagérer et si aucune imprudence n'est commise, l'on peut dire qu'ils n'existent pas. D'ailleurs l'énorme consommation que l'on en fait chaque jour tant pour l'extraction des corps gras que pour la destruction d'insectes parasites des plantes et le nombre insignifiant d'accidents qui se produisent démontrent bien clairement que les dangers pouvant résulter de son emploi sont faciles à éviter si l'on observe toutes les précautions que la prudence demande. Il est évident que la plus élémentaire consiste à ne jamais fumer ou d'approcher un corps enflammé pendant qu'on le manipule; d'autre part, étant donné que la densité de ses vapeurs est deux fois et demie plus élevée que la densité de l'air atmosphérique, et que sa tension de vapeur à 18° ou à 20° de température, est considérable, il faut en conclure qu'il est doublement imprudent d'entretenir sur le sol même à distance, une lampe ou tout autre objet allumé, voire même d'y jeter un corps quelconque présentant quelques points en ignition. S'il devenait indispensable à un moment donné de s'éclairer au moyen d'une lumière artificielle, il ne faudrait jamais négliger de placer les producteurs de lumière à plusieurs mètres au-dessus du sol de façon à empêcher le contact des vapeurs de sulfure avec la flamme.

La chaleur latente du sulfure sous la pression ordinaire est de 76,9 tandis que celle de la vapeur d'eau est de 676,7, ce qui démontre que pour condenser sa vapeur il faut lui enlever 8 fois 1/2 moins

de chaleur que pour condenser un poids égal de vapeur d'eau.

Le sulfure de carbone, composé de 6 parties de charbon pur (diamant) et de 32 parties de soufre, brûle avec une flamme bleue, et donne en brûlant dans l'air sec des gaz carbonique et sulfureux, très purs, appliqués à la désinfection des chambres de malades. Il développe en brûlant un pouvoir calorifique de 3.400 calories, c'est-à-dire moitié moins que la houille.

Il se dissout aisément et en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine et dans une quantité d'autres essences ou d'hydrocarbures.

Il dissout l'iode, le phosphore blanc et le soufre cristallisé; il ne dissout pas le soufre amorphe qu'on trouve en grande quantité dans les fleurs de soufre du commerce. Pour que ce dernier puisse s'y dissoudre, il faut modifier son état, c'est-à-dire le rendre cristallisé en le chauffant à une température voisine de son point de fusion.

Les gommés-résines, les résines, les camphres, les cires, les substances grasses, les bitumes, les paraffines, le caoutchouc, la gutta-percha, sont encore autant de substances solubles dans le sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone  $C^2S^4$  correspond à l'acide carbonique  $C^2O^4$ . Cette analogie existe non seulement dans la composition, elle se montre également dans les propriétés, parce qu'il s'unit avec les monosulfures métalliques, et jouant le rôle d'acide, il forme avec eux des sels bien définis; de là son nom d'acide sulfocarbonique, qu'on lui donne bien souvent; on obtient des sulfocarbonates analogues aux carbonates.

Parmi ces sels, le plus répandu est le sulfocarbonate de potassium, appliqué dans le Bordelais à la destruction du phylloxera; sa consommation pour cet usage est de 5 à 600 tonnes par an. Le sulfure de carbone est un agent de sulfuration énergique; Fremy, en faisant passer des vapeurs de  $C^2S^4$  sur des oxydes chauffés au rouge, a obtenu plusieurs sulfures cristallisés, analogues à ceux trouvés dans la nature; il se dégage de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique.

Les métaux décomposent le sulfure de carbone en donnant un sulfure et du charbon. Ainsi la vapeur de  $C^2S^4$  passant sur de la poudre de zinc légèrement chauffée, se décompose en donnant avec incandescence de zinc et du charbon pur.

Ses vapeurs exercent une influence nuisible sur la



santé de certains sujets ; elles produisent des maux de tête et des nausées, puis un affaiblissement des forces musculaires et de l'intelligence, tandis que chez d'autres l'effet est nul. Elles paralysent aussi le développement des germes, et empêchent ainsi toute fermentation.

#### Fabrication.

Les premiers appareils destinés à la préparation manufacturière du sulfure de carbone se composaient de cornues cylindriques en fonte auxquelles on a substitué des cornues cylindriques ou elliptiques en terre réfractaire qui offrent une durée bien plus longue ; car il en est qui font un service consécutif de 12 à 15 mois avant d'être mises hors d'usage.

Actuellement, ces cornues sont placées verticalement au nombre de 4 ou de 6 dans un fourneau unique, en maçonnerie de briques réfractaires, et reçoivent la flamme d'un foyer latéral commun.

Chacune de ces cornues ayant 1 mètre 80 de hauteur et 0 mètre 50 cent. de diamètre intérieur est munie à 50 c/m de son fond d'un rebord intérieur destiné à supporter un disque troué en terre cuite formant grille sur laquelle repose dans une ouverture qu'on a pratiquée l'extrémité du tube abducteur du soufre, passant par une ouverture ménagée dans le couvercle de la cornue ; une deuxième ouverture dans le même couvercle reçoit le col de cygne permettant le dégagement des vapeurs de sulfure de carbone, et enfin une troisième ouverture plus grande sert à charger la cornue de charbon de bois.

La figure ci-jointe représente en coupe verticale, le fourneau et deux des quatre cornues en terre réfractaire, qu'il renferme. Ces cornues sont généralement fabriquées par les industriels eux-mêmes, et il paraît que le pétrissage de la terre réfractaire et son tassage à mains permettent d'obtenir des cornues beaucoup moins perméables au gaz que lorsqu'elles sont faites mécaniquement.

Une fois la cornue terminée, elle reste exposée près de six mois à l'air afin que sa dessiccation se fasse lentement et qu'à la cuisson, elle n'éprouve pas un retrait tel qui puisse y déterminer des fissures.

Il faut agir avec beaucoup de précaution lorsqu'on procède à la cuisson et la chaleur doit être communiquée avec une extrême lenteur ; généralement une cornue n'est cuite qu'au bout de huit jours de chauffe.

Par l'examen de la figure on voit que du foyer A en avant corps, la flamme pour se rendre dans la cheminée commune, se dirige d'abord sous les cor-

nues soutenues par des tasseaux en maçonnerie, elle circule librement entre l'enveloppe en maçonnerie et les parois externes des cornues. Chaque cornue contient un faux-fond troué ou une grille reposant sur une saillie intérieure circulaire faisant corps avec la cornue ; dans un trou de cette grille s'engage le bout extérieurement conique d'un tube de 5 centimètres de diamètre, en terre réfractaire, dont le bout supérieur traverse le couvercle de la cornue de 10 à 15 m. Une deuxième ouverture pratiquée dans le même couvercle reçoit un col de cygne en tôle B de 15 c/m de diamètre servant au dégagement des gaz et des vapeurs de sulfure de carbone se rendant dans le premier vase condensateur C. Enfin un troisième trou de 15 c/m de diamètre est destiné à recevoir la douille d'un entonnoir en tôle, chaque fois qu'on veut charger la cornue de charbon de bois.

Les 4 cols de cygne communiquent avec un premier réfrigérant à cloche de forme rectangulaire puis avec un deuxième réfrigérant dont la cloche est munie de chicanes, ou cloisons en tôle, qui obligent les vapeurs à faire un long parcours qui favorise leur condensation.

A la sortie de cette cloche les gaz incondensables mélangés de sulfure de carbone gazeux sont aspirés au moyen d'aspirateurs spéciaux communiquant avec des tubes refroidis dans des appareils frigorifiques, tubes dans lesquels, se condense le sulfure de carbone, pour se rendre dans un récipient « ad hoc », et des tubes s'échappent les gaz incondensables, composés en majeure partie d'hydrogène sulfuré, qu'on recueille dans des gazomètres, pour de là être distribués dans des fours à combustion où ils fournissent en brûlant du gaz sulfureux, qui se rend dans des chambres de plomb où on le convertit en acide sulfurique.

En utilisant de la sorte le gaz incondensable on supprime une grave incommodité, voire même un danger pour les personnes habitant le voisinage des usines de sulfure de carbone.

Ceci expliqué, voici comment s'effectue la fabrication du sulfure de carbone.

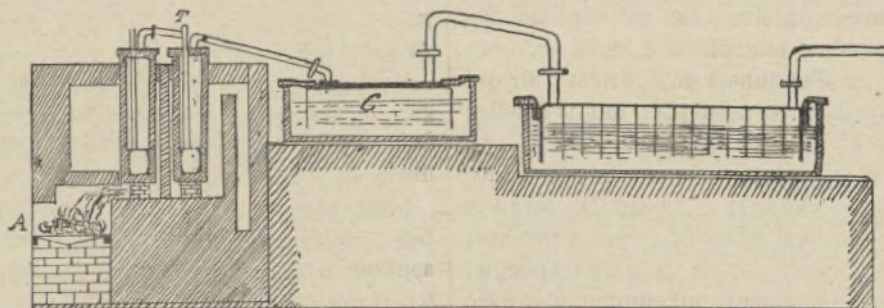
On remplit les cornues de charbon de bois incandescent qu'on élève à cette température dans de petites cornues en terre réfractaire placées sur les courants de flammes des fours et chauffées par les chaleurs perdues.

Dans certaines usines l'incandescence du charbon de bois est obtenue dans les cornues mêmes qui servent à produire le sulfure, ce qui amène nécessairement un temps d'arrêt dans la production du



produit. Une fois les cornues pleines de charbon, on les ferme à l'aide de couvercles en terre cuite qui s'emboîtent dans la cornue. L'étanchéité de toutes les ouvertures est assurée au moyen de lait en terre

grasse qu'on applique à la main d'abord et qu'on unifie avec un pinceau humecté. Après s'être assuré que le charbon de bois est bien à la température du rouge clair on commence à introduire le soufre soit



Appareil à fabriquer industriellement le sulfure de carbone.

à la main, ou au moyen d'appareils mécaniques inventés par mon excellent et savant ami Théodore Odet, ingénieur-chimiste à Marseille, qui a contribué pour une large part au progrès de la fabrication et de l'application industrielle du sulfure de carbone.

Les charges à main se succèdent de 5 en 5 minutes au moyen de vases coniques en fer blanc appelés « cartouches » d'une contenance de 650 gr. de soufre en poudre (par les appareils à introduction mécanique, on introduit simultanément dans les 4 cornues à la fois 7 kilos 500 de soufre tous les  $\frac{1}{4}$  d'heure, soit 1 k. 500 par cornue).

En opérant l'introduction à la main, chaque cornue reçoit donc une charge, à tour de rôle par le tube abducteur T, qui la conduit verticalement sous la grille. On bouche aussitôt l'extrémité supérieure de ce tube avec un tampon de terre glaise ou argile plastique détrempée, qu'enveloppe un linge humide. Après avoir introduit le soufre, comme il vient d'être dit, pendant 7 ou 8 heures, le charbon de bois se trouvant partiellement consommé par la vapeur de soufre, doit être remplacé. Pour ce faire, on suspend l'introduction du soufre et l'on remplit, à l'aide d'un entonnoir en tôle, chacune des cornues de charbon de bois incandescent si faire se peut, ou sinon avec du charbon de bois ordinaire. Dans ce dernier cas, on chauffe la cornue pendant une heure et demie environ pour atteindre la température utile à la réaction. Ainsi donc le chargement du charbon se renouvelle 3 fois en 24 heures. Il reste 20 heures pour les charges répétées du soufre et 4 heures pour les 3 chargements et chauffage du charbon.

Le soutirage du sulfure de carbone condensé sous les cloches, s'opère sans difficulté, pendant le cours

de l'opération au moyen de communications établies entre elles par des siphons ou des robinets. Après huit jours de marche il est nécessaire de nettoyer le fond des cornues, où s'est amoncelée une certaine quantité de matières terreuses et de cendres provenant du soufre et du charbon de bois. Pour cette opération, on enlève le couvercle de chaque cornue, ainsi que les tubes adducteurs du soufre, et les grilles au moyen d'un crochet de fer, puis avec une cuillère en fer on puise toute la matière terreuse qu'on rejette au dehors.

On profite de cette opération pour enlever également le soufre qui a été entraîné en échappant à la réaction et qui se trouve en majeure partie au fond de la cuve du premier vase à condensation, en le ramenant, au moyen d'une raclette courbée, dans l'espace concentrique ménagé à cet effet entre la cloche et la cuve du condenseur, puis on retire avec la cuillère le soufre de dessous la couche d'eau.

(On a toujours le soin avant de procéder à ces opérations de noyer sous l'eau le premier vase de condensation pour éviter des rentrées d'air). Le sulfure de carbone obtenu est ainsi rectifié pour le priver des 10 ou 12 pour tout le soufre qu'il tient en dissolution. Cette rectification s'opère dans de grandes chaudières en tôle à fond plat d'une contenance de 10.000 litres chacune. Ces chaudières sont quelquefois construites en fonte et elles ont généralement 3 mètres de diamètre et 4 mètre 30 de hauteur.

Dans quelques usines où la rectification s'opère d'une façon contraire, c'est-à-dire au fur et à mesure que le sulfure arrive dans la chaudière, les dimensions des appareils sont réduites à la moitié. Dans le premier cas, chaque chaudière reçoit 10.000 kilos de



sulfure à rectifier et est munie à sa partie supérieure d'un trou d'homme, et d'un col de cygne communiquant avec son serpentín réfrigérant en tôle de 10 cent. de diamètre intérieur et comme développement de 80 à 100 mètres de longueur. Ce serpentín plonge dans une cuve pleine d'eau qui se renouvelle constamment pendant la distillation, et au sortir de la cuve il est muni d'un tube à dégagement d'air qui aboutit ordinairement au-dessous du toit de l'atelier de rectification. L'extrémité de ce serpentín plonge presque jusqu'au fond d'un récipient en tôle sous une couche d'eau de 15 à 20 cent., sous laquelle serait le sulfure rectifié. Au fond de la chaudière à rectifier, et dans un plan horizontal est disposé un serpentín ; pour le chauffage à la vapeur, qui communique avec un purgeur automatique.

Le chauffage de la masse du sulfure de carbone doit se faire très lentement au début, puis on l'augmente progressivement jusqu'à la fin de la distillation c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une prise du « distillateur » prélevée à l'aide d'un petit robinet placé sur le serpentín à la sortie du réfrigérant n'accuse plus la présence du sulfure, mais seulement celle de l'eau. Cette distillation dure 24 heures environ, et le soufre qui se trouve au fond de l'appareil est fondu au moyen de la chaleur fournie par la vapeur qui circule dans le serpentín sous une pression de 3 à 4 atmosphères environ. Après la fusion du soufre on le coule, dans une aire en maçonnerie peu profonde 30 ou 35 cent. par une ouverture pratiquée au fond même de l'appareil à distiller et tenue fermée pendant la distillation du sulfure au moyen d'un tampon muni d'un joint en carton pressé contre les parois du fond à l'aide d'un levier.

Le sulfure de carbone ainsi rectifié est expédié en barils cylindriques en tôle d'une contenance de 100, de 200 et de 500 kilos. Ces barils sont semblables à ceux qui servent au transport de l'alcool.

### Applications

Le bon prix auquel on obtient le sulfure de carbone a permis de l'appliquer à plusieurs usages. Une des premières applications a été pour la vulcanisation du caoutchouc et pour la préparation des pâtes de caoutchouc à interposer entre deux étoffes pour confectionner les vêtements imperméables. Pour vulcaniser le caoutchouc, on plonge les objets à vulcaniser dans le sulfure de carbone, auquel on a ajouté 2 0/0 de chlorure de soufre, la durée de contact est d'environ 2 minutes pour les objets de 1 mm. d'épaisseur. On plonge ensuite dans l'eau froide qui s'oppose à la

volatilisation du liquide et lui permet de pénétrer dans toute l'épaisseur du caoutchouc.

On a soin de ne vulcaniser le caoutchouc que lorsqu'on l'a amené à son état définitif, parce qu'une fois combiné au soufre, le caoutchouc ne peut plus se souder à lui-même, ni se coller sur les étoffes à l'aide du caoutchouc dissous.

Il est actuellement employé à l'extraction des corps gras des substances animales ou végétales. La paraffine, l'iode de chrome et les parfums de certaines fleurs sont extraits à l'aide de ce produit.

L'agriculture en emploie des quantités considérables pour détruire le phyloxera, et depuis peu il est appliqué à la destruction des vers blancs, du hanneton et des vers gris, de la « noctuelle » qui causent à l'agriculture des désastres considérables et notamment à la viticulture. Des essais entrepris il y a quelques mois par un de mes amis en vue de détruire les vers gris qui ravagent certain vignobles de l'Hérault ont été couronnés de succès. Le sulfure de carbone introduit dans le sol à la dose de 600 kilos environ à l'hectare au moyen de puits injecteurs tout comme pour la destruction du phyloxera, a fait merveille. Partout où l'application en a été faite rationnellement les insectes et les larves ont été détruites et la vigne a prospéré magnifiquement. Le remède m'a paru infaillible et j'ajoute qu'en raison de sa volatilité il disparaît entièrement du sol après avoir intoxiqué tous les insectes qui se trouvent sur le passage de ses vapeurs. C'est précisément parce que ce produit disparaît du sol qu'il ne le stérilise pas ou très peu, à l'instar de certains insecticides non volatils, tels que les huiles de goudron, la benzine, la naphthaline, etc., remèdes pires que le mal, et qui ne disparaissent jamais complètement du sol et qu'il faut bien se garder d'employer sous peine de rendre le terrain impropre à toute culture.

Afin que les vapeurs de sulfure de carbone se répandent bien dans le sol, il est nécessaire de boucher après l'injection le trou que laisse la pointe du puits quand on le retire.

Lorsqu'il s'agit de jeunes plants de vignes dont les vapeurs de sulfure de carbone employé à haute dose pourraient retarder un peu le développement des racines, on applique la dose de 600 kilos par hectare à deux reprises différentes, d'abord 300 kilos et les autres 300 kilos un mois après.

Ces vaporisations de sulfure de carbone dans le sous-sol devraient à mon avis être pratiquées dans tous les genres de culture, tels que culture maraîchère, pépinières d'arbres fruitiers, arbres arbustes



d'ornement et dans les jardins publics comme cela se fait déjà à Marseille.

La destruction des insectes parasites, larves d'insectes parasites, larves d'insectes de toutes espèces qui périssent sous l'action des vapeurs du sulfure de carbone ne peuvent que rendre le sol encore plus fertile par la matière agitée qu'ils lui apportent et faciliter dès lors le développement des plantes en augmentant leur rendement.

Il me paraît superflu de rappeler ici le mal occasionné dans tous nos terrains de culture par les insectes de toute espèce, il se traduit par des centaines de millions. On comprendra, dès lors qu'il n'y a pas à hésiter à se servir d'un produit tel que le sulfure de carbone qui permet de préserver les récoltes des ravages de tous ces fléaux à peu de frais et avec certitude étant donnés sa puissance insecticide indéniable et le bas prix auquel on peut se le procurer à l'heure actuelle.

CHARLES BARON.

## Blanchiment des Textiles par le Peroxyde de Sodium

Par H. DE LA COUX

Il est un fait incontestable dans les procédés de blanchiment connus, c'est qu'il intervient, dans le traitement des fibres textiles, des substances susceptibles de faire sentir une action oxydante, suivant les différentes influences.

On constate, d'après le mode opératoire appliqué, les phénomènes de décoloration qui constituent la base de l'industrie du blanchiment.

La considération de l'oxydation a été le précurseur de l'emploi d'un véhicule d'oxygène en solution : l'eau oxygénée, qui a montré, par des résultats probants, son intervention efficace pour blanchir les textiles, en particulier, la laine et la soie.

Les expériences de M. Kœchlin ont prouvé le bien fondé de cette méthode de blanchiment, et la pratique industrielle est venue les confirmer.

Pourquoi l'eau oxygénée n'est-elle pas devenue alors le principal blanchissant en usage ?

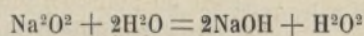
Une raison qui prime les autres, c'est le coût de la matière première : L'eau oxygénée, qui entraîne un prix trop élevé du traitement.

Produire de l'eau oxygénée à bon compte, c'était résoudre la question, mais pour cela, il fallait laisser en arrière la fabrication classique par le bioxyde de

baryum et se servir d'un autre corps ; c'est par ces conceptions qu'on s'est tourné vers le peroxyde de sodium.

Ce corps, qui a pour formule  $\text{Na}^2\text{O}^2$ , s'obtient en oxydant, dans un récipient en fer chauffé vers  $500^\circ$ , du sodium par un courant d'oxygène.

Au contact de l'eau, le peroxyde de sodium fournit de l'eau oxygénée, suivant la réaction.



Cette réaction permet de constater, qu'une molécule de peroxyde de sodium pesant 78 produit une molécule d'eau oxygénée pesant 34 et constituée, par un apport de 10 d'oxygène provenant du peroxyde sodium lui-même.

Il résulte de cette observation, en admettant la formule  $\text{Na}^2\text{O}^2$  pour le peroxyde de sodium, qu'il cède à l'eau, un poids d'oxygène égal à 20,5 0/0 de son poids total.

Nous avons donc bien, un véritable générateur d'eau oxygénée, et la matière première, sous des apparences de prix élevé établi sur 500 kilos à 3 fr. 75 le kilog, est économique, et comparé à l'eau oxygénée le peroxyde de sodium procure commercialement parlant une eau oxygénée 13 fois plus concentrée que celle à 12 volumes.

On était tenté de croire, qu'après de pareilles constatations, connaissant les effets réels de l'eau oxygénée, et du peroxyde de sodium par conséquent, et de plus le point de vue économique, le peroxyde de sodium prendrait la place qui devrait lui être réservée dans le blanchiment.

Quels sont les motifs d'une pareille désertion vis-à-vis de ce produit d'avenir ?

1° Un esprit de routine dans lequel sont ancrés certains contremaitres, et même des propriétaires d'usines, qui rejettent sur des préjugés toute chose nouvelle.

Nous n'insisterons pas sur ce point.

2° Des essais effectués avec ce procédé n'ont pas toujours fourni les résultats qui devaient être obtenus.

Certes, le procédé au peroxyde de sodium est excellent et économique, mais il est souvent appliqué d'une façon défectueuse avec un manque de connaissance absolu, voilà la cause des mécomptes.

Voulant nous fixer à cet égard, nous avons entrepris une série d'essais sur ce procédé et constaté, que pour obtenir des résultats favorables, il faut observer certaines règles indispensables, et nous sommes heureux d'être en communauté d'idées



avec MM. Königswarter et Ebell, les préconisateurs par excellence du peroxyde de sodium dans le blanchiment.

Les solutions de peroxyde de sodium se comportent d'une façon analogue à l'eau oxygénée, aussi, les phénomènes provoqués par le concours de la chaleur, de l'alcalinité, se reproduisent-ils dans les deux cas.

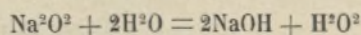
En conséquence, il est un point des plus importants à observer, c'est que l'alcalinité d'une part, et la chaleur de l'autre, favorisent le dégagement d'oxygène et par conséquent, l'action blanchissante.

Il faudra donc, si l'on veut avoir de bons résultats se tenir dans une alcalinité très faible, de cette façon on ne sera pas exposé à avoir un dégagement trop précipité de gaz, qui n'auront pas le temps matériel de réagir sur la masse à blanchir, et qui par conséquent, entraînerait une perte de réactif.

La chaleur, facilitant le même dégagement de gaz et par conséquent l'activité blanchissante ; plus un bain sera chaud, moins il devra être alcalin.

En faisant, d'abord quelques essais sur une petite quantité de matière, on pourra fixer facilement dans la pratique, le degré d'alcalinité que doit posséder le bain, et la température à laquelle il faut le porter pour obtenir les résultats les meilleurs ; c'est le moyen le plus sûr pour opérer dans de bonnes conditions.

En considérant la réaction de dissolution du peroxyde de sodium dans l'eau



nous voyons, que dans le second nombre de l'équation il se forme de la soude, nous sommes donc en présence d'une alcalinité, et l'action blanchissante peut se produire.

Cette alcalinité est malheureusement trop forte, et le dégagement du gaz trop rapide, aussi, faut-il éviter l'influence de la soude caustique qui prend naissance pendant la dissolution du peroxyde de sodium, de plus les fibres peuvent être altérées par cette causticité.

Il est donc de toute nécessité, de neutraliser tout d'abord cette trop grande alcalinité, et de rendre ensuite de bain faiblement alcalin par de l'ammoniaque.

Le papier de tournesol, dans ces opérations, est un auxiliaire précieux pour déterminer la nature alcaline ou acide du bain.

On se sert surtout, dans le blanchiment des textiles, de bains ayant pour base l'acide sulfurique et le sulfate de magnésium.

Deux bains à l'acide sulfurique produisent particulièrement de bons résultats :

1° *Bain à l'acide sulfurique et au phosphate d'ammonium.* — On verse, dans 98 litres d'eau, 800 grammes d'acide sulfurique à 66° B<sup>e</sup> puis, on dissout 300 grammes de phosphate d'ammonium ; enfin, on ajoute 350 grammes de peroxyde de sodium.

2° *Bain à l'acide sulfurique.* — 100 litres d'eau froide, on verse 1 k. 35 d'acide sulfurique à 66° B<sup>e</sup> ; et on dissout dans cette eau acidulée 1 k. de peroxyde de sodium.

Si le bain présente une acidité, on le rendra légèrement alcalin par un peu d'ammoniaque.

3° *Bain au sulfate de magnésium.* — Le bain au sulfate de magnésium se conduit avec facilité, et lorsqu'on observe bien les précautions, on obtient les meilleurs effets dans le blanchiment. Comme pour le traitement à l'eau oxygénée, les composés de magnésium jouent un rôle des plus favorables dans le blanchiment au peroxyde de sodium et nous les préférons à l'oxyde de zinc.

Le bain au sulfate de magnésium, préparé de la façon suivante, est celui qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants.

On commence, par dissoudre 3 k. de sulfate de magnésium dans 95 litres d'eau, puis on ajoute 1 k. de peroxyde de sodium.

Ainsi obtenu, le bain a une réaction alcaline assez forte, aussi est-il bon de la neutraliser en partie en ajoutant un peu d'acide sulfurique.

*Remarque.* — Avant l'emploi d'un bain de blanchiment au peroxyde de sodium, quelqu'il soit, il faut toujours constater la nature alcaline ou acide du bain par le papier de tournesol, et ajouter au bain, s'il est trop alcalin : de l'acide sulfurique, et s'il est trop acide : de l'ammoniaque, ou mieux encore pour les deux derniers bains : de la magnésie.

Les bains de blanchiment ne peuvent pas être employés dans des récipients susceptibles d'être oxydés par le peroxyde de sodium en solution ; c'est pourquoi, on doit rejeter l'usage du fer, mais on peut se servir de récipients en bois, de terre cuite ou émaillés.

On ne doit introduire les textiles dans les cuves de blanchiment, qu'une fois bien dégraissés et nettoyés par les méthodes connues, et enfin il faut recouvrir complètement les fibres par le bain blanchissant.

Pour obtenir une opération régulière, il est bon de remuer de temps en temps, afin que l'action du



gaz naissant se répartisse uniformément sur la masse en traitement.

Suivant la masse à traiter, sa nature, et l'effet qu'on désire obtenir, l'opération durera plus ou moins de temps, aussi la méthode d'observation dans le travail est-elle des plus précieuses.

Nous avons résumé cependant, dans le tableau suivant, la moyenne des conditions du travail dans le blanchiment.

L'obtention des bains au pourcentage voulu se fera, en conservant, pour les différentes substances constitutives du bain, les mêmes proportions que nous

NATURE de la matière à traiter	Force du bain en peroxyde de sodium pour 100	Température du bain blanchissant	Durée du traitement en heures	Poids du peroxyde de sodium employé pour 100 de matière à traiter
Coton.....	1	30° à 40°	1 à 3	1
Toile.....	1	40° à 50°	10 à 11	1
Laine.....	2 à 3	50°	4 à 5	2 à 3
Soie.....	4 à 6	80°	4 à 8	3 à 5
Paille.....	1	30° à 40°	2 à 4	1 à 2
Cire.....	2 à 3	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\circ} \text{ } 30^{\circ} \text{ à } 40^{\circ} \\ \text{puis} \\ 2^{\circ} \text{ point de fusion} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ à } 4 \\ 1 \text{ à } 2 \end{array} \right\}$	5

avons formulées dans les préparations précédentes.

Les bains après avoir servi, peuvent être utilisés de nouveau, car ils ne sont pas complètement épuisés ; on les renforce alors en peroxyde de sodium ; en ajoutant la moitié du poids du peroxyde de sodium qui rentre dans la composition du bain et les autres produits d'une façon proportionnelle. Nous aimons mieux cependant, nous servir du bain épuisé, tel qu'il est, comme premier bain de blanchiment et après, faire agir un bain neuf ; en pratiquant ainsi, l'opération blanchissante est alors conduite par graduation.

Ces observations demandent aussi le constat du degré d'alcalinité.

Après le blanchiment, les pièces sont passées dans un bain d'acide sulfurique à 0,40 0/0 pendant 1/4 d'heure, puis, lavées à grande eau jusqu'à ce que les fibres ne contiennent plus d'acide.

A la place de l'acide sulfurique, on peut employer des acides organiques tels que : l'acide tartrique, oxalique, acétique. L'acide oxalique et tartrique sont surtout employés pour la paille, et l'acide acétique, plus particulièrement pour la laine.

Les bains au peroxyde de sodium, une fois préparés, peuvent se conserver, il suffit simplement de les acidifier légèrement par de l'acide sulfurique ; pour s'en servir on leur rend une faible alcalinité.

Relativement au peroxyde de sodium lui-même, ce corps doit être conservé dans des boîtes bien fermées afin d'éviter l'action de l'air et par suite, une hydra-

tation et une carbonatation qui entraînent des pertes de réactif.

Par cette étude, nous croyons avoir concouru à atteindre le but que nous nous proposons : montrer le parti que l'on peut tirer du peroxyde de sodium dans le blanchiment et donner les indications qui nous paraissent les plus rationnelles sur son emploi.

H. DE LA COUX,  
Ingénieur-Chimiste.

## LE CYANURE DE POTASSIUM

Sa production industrielle

(Suite).

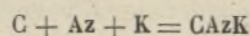
### II

Procédé de fabrication industrielle du cyanure de potassium.

### A

PROCÉDÉS ANCIENS.

Le procédé de fabrication industrielle du cyanure de potassium le plus anciennement connu n'est pas un procédé direct, c'est-à-dire qu'il ne consiste pas à combiner simplement le charbon, l'azote de potassium.

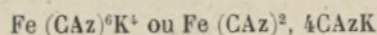




Il faut, en effet, l'intervention d'une grande quantité d'énergie pour produire cette réaction. Cependant actuellement les procédés basés sur cette réaction et que l'on peut appeler procédés synthétiques sont assez en faveur, et certains qui ont reçu la sanction industrielle fournissent des résultats appréciables.

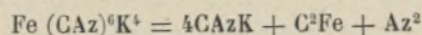
Le procédé ancien repose sur les réactions suivantes :

On fabrique d'abord du ferrocyanure de potassium par la calcination de matières organiques azotées en présence de fer et de carbonate alcalin. Dans ces conditions, et sans chercher pour le moment du moins la nature des réactions qui se produisent, le charbon l'azote, le fer et l'alcali donnent naissance à une certaine proportion de ferrocyanure de potassium.

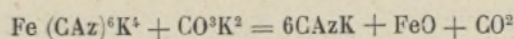


que l'on extrait par des procédés appropriés.

Ce produit étant obtenu, on en extrait le cyanure de potassium qu'il renferme par une simple calcination.



ou par une calcination en présence d'alcali.



Le produit de cette réaction est ensuite extrait et purifié convenablement.

Industriellement, la marche des opérations dans la fabrication du ferrocyanure de potassium comporte trois phases ainsi dénommées :

- I. Le métal
- II. La lixiviation
- III. La cristallisation

On donne le nom de métal au produit brut de la calcination des matières organiques azotées en présence de fer et d'alcali. Les matières organiques azotées employées à cette opération consistent en corne, sang desséché, chiffons de laine, cheveux, poils, la peau, le cuir, etc... Ces différentes substances renferment une proportion d'azote variant de 2 à 17 0/0. Souvent, on leur fait subir un traitement préalable qui consiste à les calciner modérément pour former un charbon azoté. Cette opération doit être conduite avec assez de soins pour éviter une trop grande perte d'azote en ammoniaque et avoir la plus forte proportion de charbon possible. Il faut également éviter d'employer des substances donnant beaucoup de cendres qui gêneraient la fusion et donneraient dans la suite du traitement, par la solubilité des sels qu'elles contiennent, un produit chargé d'impuretés.

L'alcali employé est généralement le carbonate de potasse du commerce.

Le fer dont on se sert est soit au fil de fer de la tournure de fer ou l'oxyde des battitures.

La nature des matières premières étant indiquée, voici comment s'effectue la préparation du *métal*.

On place dans un vase de fer le carbonate alcalin avec le résidu d'une opération précédente et on chauffe à fusion tranquille.

Quand la fusion est convenable, on introduit par petites portions, et cela en maintenant toujours la fusion, les matières azotées mélangées de fer. Cette partie du travail doit se faire avec quelques soins pour être menée à bien. En effet, chaque addition de matière organique produit une réaction assez énergique et un dégagement abondant de gaz combustibles qui en brûlant abaissent d'autant la température. Or, il est nécessaire que la température soit toujours assez élevée pour produire la réduction du carbonate alcalin par le charbon ; et d'autre part, il ne faut pas non plus que cette température soit trop élevée, ce qui favoriserait la volatilisation du cyanure de potassium formé.

On emploie généralement les proportions suivantes de matières premières.

Carbonate alcalin	100 parties
Matières azotées	125 parties
Fer	6 à 8 parties

Pour un mélange semblable, l'opération dure 1 heure 1/2 à 2 heures. On enlève ensuite le produit de la fusion et on recommence une autre opération. On a ainsi le *métal*. Ce produit ainsi obtenu renferme environ 16 0/0 de son poids de ferrocyanure.

On procède alors à la lixiviation. Le métal broyé est jeté dans des cuves en fer contenant de l'eau froide ainsi que des lessives faibles provenant d'opérations antérieures. On porte à la température de 80-90° et l'on agite pour favoriser la solution. Il ne faut pas élever de trop la température et abréger autant que possible la durée de l'opération car dans ces conditions on risquerait de transformer le cyanure de potassium en ammoniaque et en formiate de potasse. Quand la densité de la solution est convenable, 1,20 environ, on laisse reposer puis on décante et on concentre jusqu'à la densité de 1,27. Alors on laisse reposer dans des cristallisations et on obtient par refroidissement le *sel brut* qui contient environ 1/6 de son poids de ferrocyanure de potassium. Le résidu de cette opération est vendu comme engrais.

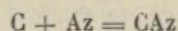
La troisième partie de ce travail ou cristallisation a pour but, de débarrasser, par cristallisations suc-



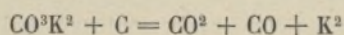
cessives, le sel brut de ses impuretés ; cette opération n'est jamais complètement effectuée et le produit obtenu n'est pas chimiquement pur, il renferme presque toujours du sulfate de potasse dont il est difficile de se débarrasser. On peut néanmoins arriver à la pureté parfaite mais c'est une opération fort longue et plutôt de laboratoire. Du reste la présence de petites quantités de sulfate de potasse dans le ferrocyanure n'a pas une grande importance dans les applications industrielles de ce produit et le seul inconvénient sérieux de cette impureté est de diminuer la proportion de sel utilisable.

**Théorie de fabrication.** — Il paraît, à première vue, assez difficile d'expliquer la nature des réactions qui se passent dans cette préparation, aussi a-t-on émis à ce sujet beaucoup de théories. Une des meilleures et qui semble le plus se rapprocher de la vérité est la suivante :

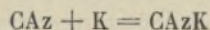
Les matières organiques azotées renferment comme toutes d'ailleurs du charbon, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. Si elles sont préalablement calcinées, elles contiennent tous ces éléments sauf l'oxygène et un taux d'azote moins élevé, une partie étant perdue à l'état d'ammoniaque. La calcination en présence de carbonate alcalin a pour but de favoriser la combinaison du charbon et de l'azote pour donner du cyanogène.



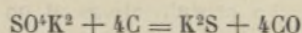
D'autre part, le charbon étant toujours en quantité supérieure à celle exigée par la formation du cyanogène, réagit sur le carbonate de potasse pour mettre le métal en liberté



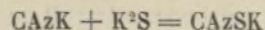
lequel métal réagit à son tour sur le cyanogène formé pour donner le cyanure de potassium



Dans cette réaction, le fer ne paraît pas avoir d'action, cependant il est nécessaire d'en mettre. Le carbonate de potasse employé renferme en effet parmi ses impuretés du sulfate de potassium. Ce sulfate de potasse réduit également par le charbon donne du sulfure

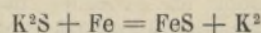


Ce sulfure, s'il se formait, donnerait avec le cyanure formé du sulfocyanure.



Le fer dans ces conditions a pour but d'absorber

le soufre de ce sulfure de potassium formé pour donner du sulfure de fer insoluble



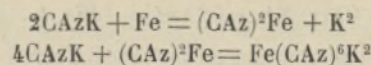
ce qui empêche totalement la formation du sulfocyanure.

Le produit de la fusion des matières premières, autrement dit le « métal » constitue donc un mélange assez complexe pouvant renfermer

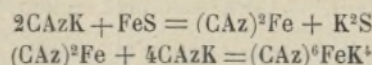
du cyanure de potassium  
du carbonate alcalin en excès  
des matières organiques non décomposées  
du fer  
du sulfure de fer

Nous ferons remarquer que nous ne mentionnons pas dans ce mélange la présence de ferrocyanure de potassium.

Il est en effet admis d'après les données actuelles que le ferrocyanure de potassium ne se forme que pendant la lixiviation du métal et cela d'après les réactions suivantes :

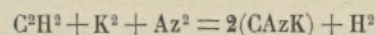


ou :



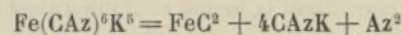
ce qui explique pourquoi il ne faut pas songer à extraire directement le cyanure de potassium formé dans le « métal ».

Une autre théorie de cette fabrication est la suivante (1). La calcination des matières organiques a pour but de produire du charbon azoté qui agirait sur le carbonate de potasse pour donner selon toute vraisemblance de l'acétylène. Cet acétylène se combinerait avec le potassium venant du carbonate de potasse et l'azote fourni par la substance organique azotée ou au besoin par l'air atmosphérique d'après la réaction suivante :



C'est à partir de ce moment que l'intervention du fer déterminerait la formation de cyanure de fer d'abord, puis celle du ferrocyanure ensuite d'après les réactions écrites précédemment.

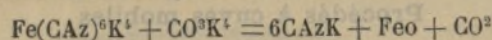
Le ferrocyanure ainsi obtenu, pour le transformer en cyanure de potassium, on le calcine seul ou mélangé avec du carbonate alcalin :



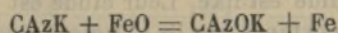
(1) Prunier. *Médicaments Chimiques*, t. I.



On ne recueille ainsi que les  $\frac{2}{3}$  du cyanogène disponible. Aussi emploie-t-on généralement le deuxième procédé dû à Liebig :



Cette seconde méthode possède néanmoins l'inconvénient de donner un produit moins pur puisqu'il contient l'excès de carbonate alcalin non décomposé ainsi qu'une portion notable de cyanate de potasse provenant de l'action de l'oxyde de fer formé sur le cyanure de potassium :



On peut néanmoins obvier à ce deuxième inconvénient en effectuant l'opération en présence de charbon qui réduirait le cyanate tendant à se former, le cyanure ainsi obtenu ne serait souillé que par un excès de charbon dont on peut facilement le débarrasser.

A l'époque de l'emploi de ces procédés, on préparait le cyanure de potassium par ces deux méthodes et voici dans ce cas la technique de cette opération.

On prive d'abord le ferrocyanure de son eau de cristallisation et cela par une calcination ménagère ; puis on l'introduit soit dans une cornue, soit dans un creuset en terre refractaire, seul ou mélangé de carbonate de potasse, et l'on calcine lorsqu'il est seul, jusqu'au moment où il ne se dégage plus d'azote. Il ne faut pas chauffer trop fort pour ne pas décomposer le cyanure de potassium en azote et carbure de potassium.

Lorsque l'opération est terminée, la masse refroidie présente deux couches ; la couche inférieure constituée par du cyanure de potassium suffisamment pure pour ne pas nécessiter un autre traitement, la couche supérieure renfermant le carbure de potassium mélangé à une proportion plus ou moins grande de cyanure par dissolution et cristallisation soit dans l'eau soit dans l'alcool.

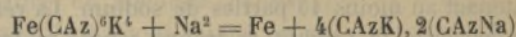
Le procédé à l'alcool est préférable à celui par l'eau mais il faut faire l'opération à chaud et elle est assez onéreuse. Le procédé de dissolution aqueuse revient moins cher, mais il faut agir avec précaution pour éviter la reformation du ferrocyanure.

Comme on le voit ce procédé n'est pas parfait, aussi on comprend aisément que son usage n'a pas été répandue industriellement ; cependant il a été longtemps le seul employé à la production du cyanure de potassium et a suffi largement pour produire la quantité de cyanure nécessaire à la consommation. Il possède entre autres inconvénients ; le prix de

revient élevé et de nombreuses pertes de fabrication, perte d'azote en ammoniacque, transformation incomplète en cyanogène, perte d'alcali et volatilsation d'une partie du cyanure formé. Aussi a-t-on cherché à le perfectionner.

Nous signalerons parmi tous les perfectionnements les suivants :

La maison Rössler et Masslacher de New-York obtient un plus grand rendement en cyanure formé en faisant agir le sodium sur le ferrocyanure pulvérisé.



Le produit ainsi obtenu contient donc 4 molécules de cyanure de potassium et 2 molécules de cyanure de sodium.

Si on compte le tout en cyanure de potassium, il peut renfermer jusqu'à 98 0/0 du cyanogène mis en réaction et est vendu sous le nom commercial de cyanure de potassium à 98 100 0/0. Ce produit possède encore l'avantage d'être plus riche en cyanogène que le cyanure de potassium puisque le poids moléculaire du sodium est moins élevé que celui du potassium ; 109 gr. de ce produit correspondant à 106 gr. de cyanure de potassium pur (1).

Un autre perfectionnement dû à MM. Wichmann et Vantin est le suivant (brevet français 238.938, 3 mai 1894, 15 octobre 1894). Il consiste à préparer les cyanures des métaux alcalins en chauffant un mélange de ferrocyanure avec un alliage d'un métal alcalin et de plomb, et en séparant le cyanure fondu du résidu consistant en fer, en plomb.

Ainsi, pour obtenir un cyanure semblable à celui de la maison Rössler, c'est-à-dire un mélange de cyanure de sodium et de potassium, on emploie du ferrocyanure de potassium avec un alliage plomb-sodium ou du ferrocyanure de sodium avec un alliage plomb-potassium. On opère la fusion à une température aussi basse que possible, au rouge-sombre, dans un récipient ou fourneau à l'abri de l'air ; le résultat est une masse fondue de cyanure avec du plomb et du fer spongieux. On sépare par décantation ou filtration le plomb et le fer du cyanure. On peut ensuite séparer le plomb du fer en chauffant le mélange des deux métaux sur un plomb incliné, le plomb plus fusible coule le premier en laissant le fer. Les propositions de ferrocyanure par rapport à l'alliage de plomb dépendent naturellement de la quantité de métal alcalin contenu dans l'alliage. Pra-

(1) Extrait du rapport sur l'Exposition de Chicago, 1892. A. Haller.



tiquement l'alliage qui est préférable pour cette opération est celui qui contient 10 0/0 de métal alcalin.

Un procédé analogue au précédent est celui indiqué par MM. Stetherington, Hurter et Muspratt (Brevet anglais 20 mars 1894, mars 1895) qui consiste à fondre dans un creuset en fer ou en fonte un alliage de plomb-sodium sous une couche de cyanure d'une précédente opération et à ajouter par petites portions, dans le mélange fondu, du ferrocyanure de potassium sec. Pour 100 parties de ferrocyanure, les auteurs recommandent d'employer une quantité d'alliage contenant au moins 13 parties de sodium. La réaction achevée, le produit se trouve séparé en trois couches : plomb fondu, fer réduit et cyanure alcalin qu'il est facile de séparer. L'alliage plomb-sodium peut être remplacé par l'alliage plomb-potassium mais le premier est préférable.

Enfin, nous mentionnerons le procédé dû à M. Chaster (Brevet allemand 5777, 21 septembre 1895, 7 novembre 1895) qui consiste à faire une pâte plastique avec du ferrocyanure de potassium sec, du carbonate alcalin, du goudron de houille, de la poix. On moule cette pâte en briquettes et on calcine ces briquettes dans un four approprié. On obtient alors un rendement meilleur en cyanure de potassium par suite de l'atmosphère réductrice existant.

Ces perfectionnements sont, comme on peut le voir, loin d'être parfaits et ne sont plutôt que des améliorations apportées à l'extraction du cyanure de potassium contenu dans le ferrocyanure. Du reste ils sont peu nombreux, et cela s'explique facilement par le peu d'avantage que l'on pouvait retirer, à l'époque de l'emploi de ces procédés, de la production d'un corps n'ayant pas d'importants débouchés industriels.

Aujourd'hui, la question ne se présente plus de la même manière, aussi a-t-on dû imaginer de nouveaux procédés de fabrication que nous allons passer en revue. Ce sont les seuls qui soient exploités aujourd'hui, les anciens procédés étant complètement abandonnés.

(A suivre).

R. ROBINE,

Ingénieur E. P. C.



## FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

ET DU VINAIGRE (Suite)

### Procédés à cuves mobiles

Dans tous les procédés que nous avons examinés jusqu'ici nous avons eu affaire en principe à des cuves fixes et un liquide mobile. Il existe une autre classe d'appareils, dont l'invention remonte assez loin puisque, en Hollande, on les a employés de tout temps, appareils qui sont mobiles tandis que le liquide est fixe. Leur étude est d'une très grande importance car ils ont été l'objet des perfectionnements les plus complets depuis une cinquantaine d'années et ils jouissent actuellement d'une grande faveur auprès des fabricants français.

Nous ferons connaissance avec le principe de cette méthode en retraçant rapidement le procédé qui était suivi autrefois dans les Flandres et connu sous le nom de méthode du Nord. On prenait des tonneaux très allongés, en forme de navette, d'une contenance ne dépassant pas 400 litres, nommés *flutes* à cause de leur forme. Ces flutes étaient disposées chacune sur deux poutres parallèles (chantiers) réunies par de fortes traverses et creusées vers le centre de façon à former un arc de cercle, d'une longueur de 2 m. 60 à 3 m.

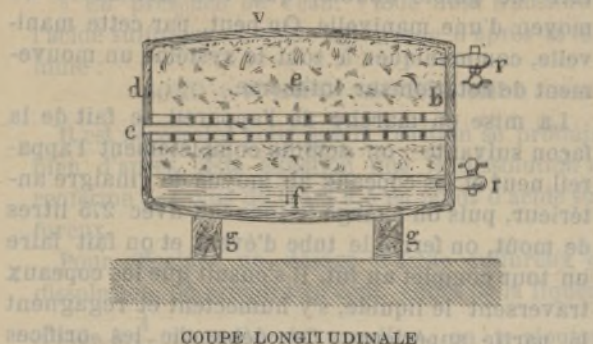
Ces flutes étaient à moitié remplies de copeaux de hêtre et contenaient une cinquantaine de litres de liquide à acétifier, généralement de la bière. Une fois bien bouchées, on tirait la barrique à soi, de manière à la porter à l'une des extrémités des chantiers, puis on la lâchait en la poussant, en sorte qu'elle roulât plusieurs fois d'une extrémité à l'autre et qu'elle finit par se fixer, après une violente agitation, à l'endroit le plus creux des chantiers. On la répandait plusieurs fois de suite et on répétait cette opération toutes les 6 ou 8 heures, cela pendant 5 ou 6 jours, en ayant soin d'aérer l'intérieur par insufflation d'air, de temps à autre. Dans son « Art du Vinaigrier » (1), Demachy pense que le mouvement seul suffit pour convertir dans ces appareils le liquide alcoolique en vinaigre. Cette opinion ne peut pas se soutenir aujourd'hui. On conçoit pourtant qu'il favorise singulièrement l'oxydation en renouvelant les surfaces à des intervalles fréquents, à tel point qu'on en a reconnu les avantages incontestables et que dès 1855 La-

(1) Page 15.



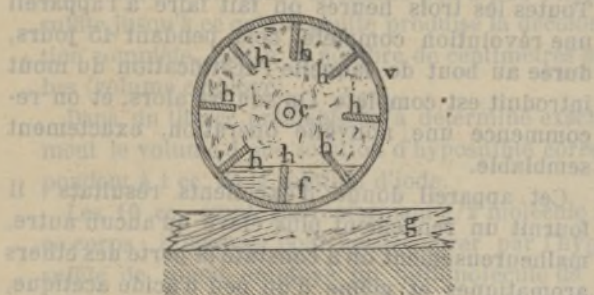
cambre, perfectionnant l'appareil tout en conservant le principe, préconisait le dispositif suivant :

1<sup>er</sup> Acétificateur rotatif de Lacambre (1859)



COUPE LONGITUDINALE

V. Tonneau de bois. — B. Fond antérieur du tonneau pouvant s'enlever. — C. Tube central en bois, percé de trous latéraux pour l'accès de l'air. — D. Fond postérieur du tonneau. — E. Copeaux de hêtre. — F. Liquide en acétification. — G. Chantiers en bois sur lesquels roule le tonneau. — R. R. Robinets de vidange.



SECTION

H. Palettes de bois remontant le liquide pendant la rotation. — E. Copeaux de hêtre. — C. Tube central pour l'aération. — F. Liquide en acétification. — G. L'un des chantiers.

L'acétificateur rotatif de Lacambre est constitué par un fort tonneau de chêne cerclé de fer au centre duquel se trouve un conduit à air percé de nombreux trous qui permettent l'accès de l'oxygène au centre de l'appareil.

Sur les parois intérieures du tonneau, et dans le sens de l'axe sont fixés des palettes de bois, qui par un mécanisme facile à comprendre, élèvent le liquide lorsque le tonneau tourne. Toute la cavité du tonneau se trouve remplie de copeaux de hêtre, non tassés, qui se trouvent arrosés continuellement par le liquide que déversent les palettes de la périphérie. Le tonneau est disposé sur deux chantiers en chêne sur lesquels il peut décrire une certaine course en avant et en arrière. Des cannelles de soutirage complètent l'appareil,

ainsi que des orifices pour l'introduction du liquide alcoolique.

Pour mettre en travail un appareil neuf, on prend les mêmes précautions que nous avons déjà décrites pour l'essigbilder allemand ; c'est-à-dire qu'on acidifie le tonneau neuf et les copeaux par du vinaigre fait antérieurement, de façon à extraire les principes colorants et l'amertume du bois, et en même temps à ensemercer les copeaux de *mycoderma aciti*. Puis on introduit le liquide, c'est-à-dire un mélange convenable de vinaigre antérieur et d'alcool faible, ou de vin, ou encore de bière. La quantité de liquide doit être telle que la hauteur ne dépasse pas beaucoup la hauteur des deux palettes inférieures. On met alors le fût en mouvement pour humecter complètement les copeaux, puis, toutes les deux heures on lui fait faire d'un seul coup un tour entier, ce qui non seulement maintient les copeaux toujours humides, mais encore remplace le vinaigre dont ils sont humectés au bout de ce temps par du moût qui ne demande qu'à s'oxyder. On comprend facilement que sous la surface énorme d'action des copeaux, et en présence du petit volume de liquide qui reste fixé dans ces copeaux, l'action de l'air soit très énergique. Tellement énergique, qu'au bout de quarante à quarante-huit heures, on peut soutirer une partie, le tiers ou le quart du liquide et le remplacer par du moût. Désormais, on soutire ainsi toutes les quarante-huit heures, le tiers ou le quart du volume total, sous forme de vinaigre achevé.

On doit veiller à la bonne circulation de l'air dans les tonneaux, ni trop lente ni trop active. Ceux-ci sont placés dans un atelier où la température doit être maintenue aussi voisine que possible de 30-32°.

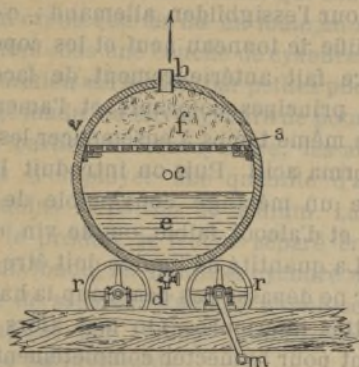
Le principe de cet appareil est parfait ; mais dans la pratique la disposition centrale de l'arrivée d'air a été une cause fondamentale d'échec, parce que la circulation ne se faisait pas normalement. L'azote s'accumulait dans les copeaux et on arrivait fréquemment à des fermentations putrides du vinaigre formé. Aussi cet appareil n'a guère eu d'application. Mais il a servi de premier modèle à l'appareil de la méthode luxembourgeoise, ou appareil Michaëlis que ce dernier a fait breveter en 1878. Le voici :

L'appareil est encore un fût de chêne cerclé et très épais. Sa contenance est de 600 litres. Le li-



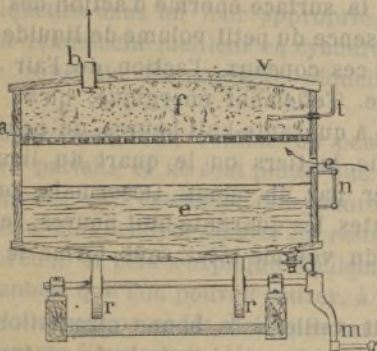
quide y est fixe, tandis que les copeaux sont mobiles.

Appareil Michaëlis (1878)



SECTION

V. Tonneau de bois. — A. Cloison horizontale percée de trous. — B. Tuyau d'échappement de l'air. — C. Trou central pour l'arrivée de l'air. — D. Cannelle de soutirage. — E. Liquide. — F. Copeaux de hêtre. — R. R. Système de roues à engrenage commandant la rotation du tonneau. — M. Manivelle.



COUPE LONGITUDINALE

A. Cloison horizontale percée de trous. — B. Sortie de l'air. — D. Cannelle de soutirage. — F. Copeaux de hêtre. — R. R. Roues. — M. Manivelle. — T. Thermomètre coudé. — N. Niveau en verre. — C. Entrée de l'air.

Une cloison intérieure, en bois, percée d'un grand nombre de trous, divise le tonneau en deux compartiments inégaux, l'inférieur étant le plus vaste. Le compartiment supérieur est rempli de copeaux de hêtre moyennement tassés. Au-dessous se trouve, dans le fond du tonneau, le liquide à acétifier. La circulation d'air est assurée par deux orifices : un d'entrée situé sur le fond latéral, dans l'axe même du fût, un de sortie placé à la partie supérieure. L'air suit le trajet indiqué par les flèches sur la figure. Un robinet de vidange permet de soutirer le liquide. L'appareil est com-

plété en outre par un tube à niveau extérieur et par un thermomètre.

L'appareil tout entier est disposé sur une monture de galets double, que l'on manœuvre au moyen d'une manivelle. On peut, par cette manivelle, communiquer à tout le système un mouvement de rotation sur lui-même.

La mise en marche de l'appareil se fait de la façon suivante : on acidifie complètement l'appareil neuf et les copeaux au moyen de vinaigre antérieur, puis on charge le tonneau avec 275 litres de moût, on ferme le tube d'évent et on fait faire un tour complet au fût. Il s'ensuit que les copeaux traversent le liquide, s'y humectent et regagnent la partie supérieure. On débouche les orifices d'aération et on établit le courant d'air. On reconnaît que l'appareil est en bon fonctionnement lorsque la flamme d'une bougie est attirée dans l'orifice inférieur et qu'elle s'éteint à l'orifice supérieur par suite de la désoxygénation complète de l'air. Toutes les trois heures on fait faire à l'appareil une révolution complète, cela pendant 15 jours, durée au bout de laquelle l'acétification du moût introduit est complète. On soutire alors, et on recommence une nouvelle opération, exactement semblable.

Cet appareil donne d'excellents résultats : il fournit un rendement plus élevé qu'aucun autre, malheureusement on a constaté la perte des éthers aromatiques et même d'un peu d'acide acétique, qui sont soit brûlés, soit volatilisés.

Cet appareil possède, par contre, l'avantage d'être peu coûteux d'installation et de fonctionner d'une manière très régulière. On peut y traiter soit des moûts d'alcool, soit du vin, toujours avec succès.

Un perfectionnement a rendu cet appareil absolument pratique et recommandable. Il a été introduit par MM. Agobet et C<sup>ie</sup>, qui ont remplacé l'orifice d'évacuation de l'air par un tube-siphon, lequel remplit le double but de condenser à reflux les vapeurs acétiques et de les récupérer, et d'éviter l'obligation de boucher cet orifice à chaque révolution de l'appareil. (A suivre).

## LE DOSAGE DES SULFITES

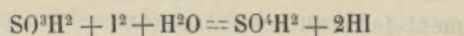
Je ne prétends pas indiquer une nouvelle méthode de dosage volumétrique des sulfites, je désire simplement mettre en garde contre une erreur assez



commune qui fait doser aux chimistes les sulfites comme l'acide sulfureux.

Voici la méthode employée pour le titrage de  $\text{SO}^2$  à la faculté des sciences.

« En présence de l'eau, l'iode libre transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique d'après la formule :



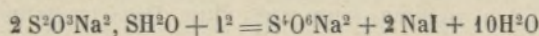
Il est nécessaire pour que la réaction se produise bien d'après cette équation que la dissolution ne renferme pas plus de 0,4 à 0,5 en poids d'acide sulfureux.

Pour effectuer un dosage d'acide sulfureux en dissolution, on prendra 10 cent. cubes de la liqueur d'iode à  $\frac{1}{20}$  de molécule par litre; on y ajoutera 100 cent. cubes de la solution diluée d'acidesulfureux amidonné.

Ce volume doit être insuffisant pour amener la décoloration de la solution d'iode. Alors au moyen d'une burette de Mohr, on ajoute peu à peu l'hyposulfite jusqu'à ce qu'une goutte produise la décoloration complète. Soit  $n'$  le nombre de centimètres cubes (volume employé).

Dans un titrage préalable on a déterminé exactement le volume d'une solution d'hyposulfite correspondant à 1 cc. de la solution d'iode.

Les 10 cc. employés renfermant  $1/2$  molécule de ce corps; il faudrait pour les décolorer par l'hyposulfite de soude employé un millimolécule de ce corps, en effet la formule de réaction peut s'exprimer ainsi :



Mais une partie de l'acide ayant oxydé l'acide sulfureux, il suffit de mettre  $n'$  cc d'hyposulfite, ( $n' < n$ ),

c'est-à-dire  $\frac{n'}{10}$  de millimolécules pour détruire ce

qui reste d'iode, par conséquent  $\frac{n'}{20}$  millimolécules.

L'iode détruit par l'acide sulfureux est donc égal à  $\frac{1}{2} - \frac{n'}{20}$  millimolécules, c'est-à-dire à  $\frac{10 - n'}{2}$

millimolécules et comme l'acide sulfureux réagit sur l'iode molécule à molécule, l'acide sulfureux contenu dans les 100 cc. employés renfermait aussi  $\frac{10 - n'}{20}$  millimolécules. Un litre renfermait dix fois

plus c'est-à-dire  $\frac{10 - n'}{2}$  millimolécules ou  $\frac{10 - n'}{2000}$  molécules.

Tel est donc le titre de cette solution

$$T = \frac{10 - n'}{2000}$$

Si les solutions d'hyposulfite et d'iode au lieu d'avoir respectivement pour titre  $\frac{1}{10}$  et  $\frac{1}{20}$  avaient  $\theta$  et  $\theta'$  l'expression du titre de l'acide sulfureux deviendrait :  $T = \frac{100 \times \theta' - 5 n' \theta}{1000}$ .

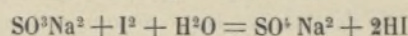
La molécule d'anhydride sulfureux  $\text{SO}^2$  pesant 64 grammes le poids de  $\text{SO}^2$  contenu dans un litre sera exprimé par l'équation suivante :

$$P = 64 \times T$$

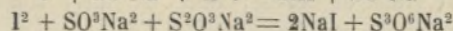
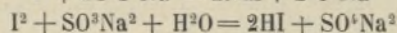
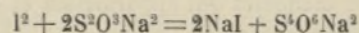
Si l'on a un sulfite alcalin on l'étend d'eau bouillie et froide jusqu'à dilution convenable. On l'additionne d'un excès de HCl et on titre comme précédemment (tenir bien compte des volumes auxquels on amène les liqueurs). Je ferais remarquer simplement la dernière phrase :

« Si l'on a un sulfite alcalin on l'étend d'eau jusqu'à dilution convenable .. etc., on l'additionne d'un excès de HCl et on titre comme précédemment ».

En effet, cette méthode de titrage s'applique à l'acide sulfureux mais non aux sulfites alcalins. La réaction suivante n'est pas absolue :



En présence d'hyposulfite de soude, l'iode ne transforme pas entièrement le sulfite en sulfate, il y a formation de trois corps nouveaux; le sulfate de sodium  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , le tétrathionate  $\text{S}^4\text{O}^6\text{Na}^2$  et le trithionate  $\text{S}^3\text{O}^6\text{Na}^2$ ; négligeant l'eau de cristallisation nous pouvons exprimer la réaction finale par trois formules :



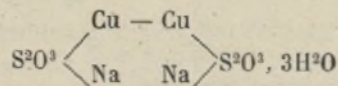
Le trithionate de sodium  $\text{S}^3\text{O}^6\text{Na}^2$  se forme toujours, quelle que soit la quantité, ou plutôt le poids, de sulfite de sodium, il en résulte que les formules que nous avons établies précédemment ne s'appliquent plus, et qu'il est impossible de doser un sulfite alcalin par la méthode volumétrique employée pour les dissolutions peu concentrées d'acide sulfureux.

*Action de l'acide chlorhydrique sur l'hyposulfite double cuproso-sodique.* — L'hyposulfite de soude  $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ ,  $5\text{H}^2\text{O}$  se combine en différentes proportions avec le sulfate de cuivre  $\text{SO}^4\text{Cu}$ ,  $7\text{H}^2\text{O}$  pour donner des com-



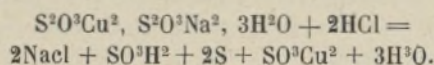
posés incolores ou jaunes, les hyposulfites doubles de soude et de cuivre.

En particulier, on obtient par le mélange à froid de deux molécules d'hyposulfite de soude pour une de sulfate de cuivre, l'hyposulfite double cuproso sodique de formule,  $S^2O^3Cu^2$ ,  $S^2O^3Na^2$ ,  $3H^2O$  soit :



la décomposition de ce corps par l'acide chlorhydrique en solution très diluée présente certaines particularités :

Au début, la solution légèrement jaune s'éclaircit et devient absolument incolore, il y a ensuite formation de soufre, d'anhydride sulfureux, de chlorure de sodium, de chlorure de cuivre (traces) et de sulfite cuivreux, la réaction brute peut s'exprimer ainsi :



Le sulfite cuivreux très instable (sel d'Etard) se décompose à son tour et finalement il se forme un abondant dépôt de sulfure cuivreux  $Cu^2S$  tandis que le dégagement gazeux continue.

Au premier abord cette réaction paraît dénuée de tout intérêt industriel ; cet intérêt devient très grand si on étudie l'action de cette décomposition et en particulier du dégagement gazeux sur certaines surfaces métalliques polies.

On obtient par cette méthode de remarquables sulfurations superficielles du cuivre (et ses alliages), et du nickel. Un plan métallique exposé directement au contact du gaz, c'est-à-dire parallèle au fond du vase dans lequel on opère la réaction, se recouvre de couleurs brillantes qui apparaissent et se succèdent en quelques instants. Le rouge est perçu le premier, le violet en dernier lieu. La durée totale du phénomène est en général de 5 à 6 minutes elle varie toutefois avec la concentration de la solution saline et la quantité d'acide.

Dans toutes les expériences de coloration métallique, de métallisation par sulfuration superficielle les couleurs obtenues avec le nickel sont plus pures, mais aussi plus pâles que celles obtenues avec le cuivre, néanmoins les résultats des opérations sur ces deux métaux sont presque identiques ; doit-on en conclure une analogie chimique entre ces deux métaux si dissemblables sous tous les autres rapports ? Il me semble que non, on peut expliquer cette analogie apparente en admettant que le nickel

mis en présence de ces composés cuivreux instables se recouvrent d'une couche très mince de cuivre, cette couche prend des teintes variées qui paraissent légèrement plus claire parce qu'il y a néanmoins réflexion de lumière blanche sur la surface du nickel.

Je ferais enfin observer que s'il est vrai que les couleurs obtenues par la décomposition pyrogénée des solutions d'hyposulfite double ne sont pas très stables, il n'en est plus de même de celles qui proviennent de la réaction des acides sur ces mêmes corps ; ces couleurs résistent très bien à toutes les actions atmosphériques.

Joseph GIRARD.

## L'ASSAINISSEMENT DE PARA (BRÉSIL)

### L'EAU DE PARA

La ville de Para, située sur le Guama, à environ 438 kilomètres de l'Océan, présente un certain nombre de désavantages au point de vue sanitaire.

Tout d'abord en ce qui concerne son port, il y a formation incessante de boues. Sur une distance de 100 à 150 mètres des bords cette boue est à découvert au moment de la marée basse.

D'autre part il y a autour de Para plusieurs parties marécageuses, alternativement plus ou moins couvertes d'eau. Ensuite pendant une bonne partie de l'année les pluies sont extrêmement abondantes. Pendant la période de janvier à mai, c'est à peine s'il y a quelques jours sans pluie. Dans la matinée l'air humide et chaud pénètre dans les régions froides de l'atmosphère et est condensé en nuages qui, fort généralement, produisent de la pluie, soit dans l'après-midi, soit dans la soirée ; au contraire, dans la nuit il y a généralement beaucoup moins de nuages. Par suite des fortes chutes d'eau, il y a des accumulations locales d'eau qu'il s'agit d'éliminer rapidement et ceci par l'établissement de canaux artificiels de capacité suffisante. Ceci est d'autant plus nécessaire que la ville est en somme partiellement couverte d'édifices qui déchargent l'eau dans des cours, non munies d'orifices suffisants pour l'écoulement et qui accroissent ainsi l'intensité d'effet des pluies. Le peu de différence de niveau des différentes parties de la ville, le peu de perméabilité des surfaces pavées et du sol en général limitent d'autant plus l'écoulement de l'eau. C'est l'un des motifs pour lesquels les caves sont peu répandues dans la



construction des maisons. A Para la profondeur des fondations de maison ne dépasse guère 1 mètre. Il n'y a aucun dispositif pour éviter l'absorption de l'humidité du sol par les murs. Aussi ces derniers sont-ils toujours humides. La plupart des maisons de Para n'ont qu'un étage, quoiqu'on trouve un certain nombre de maisons à deux étages dans les parties commerçantes de la ville. Les murs sont généralement construits en maçonnerie de briques avec mortier et recouverts à l'extérieur de carreaux de faïence ou blanchis et peints. Les briques employées sont parfois d'assez mauvaise qualité, insuffisamment cuites, aussi ont-elles une tendance à absorber une forte proportion d'humidité. Il faut bien tenir compte de toutes ces questions de construction des maisons, si l'on désire être à même de pouvoir améliorer les conditions sanitaires de la ville.

Mais pour l'amélioration effective il importe de créer un bon système de drainage et d'égouts, en vue d'éliminer les immondices et de dessécher le sous-sol par l'enlèvement de l'excès des eaux de pluie. De plus il faudra aviser à un nettoyage périodique et absolument complet des rues, des places publiques et des cours des maisons particulières, ainsi qu'au transport de tous les résidus à une certaine distance hors ville. Para étant située sur un fleuve soumis à l'action des marées, il était tout naturel de songer à décharger ces résidus dans le fleuve. Mais comme la population augmente incessamment, il a été nécessaire de chercher d'autres modes de traitement de ces résidus et immondices et c'est ainsi que la municipalité a songé à l'emploi d'appareils destructeurs d'immondices. Mais c'est ici qu'il y a des difficultés spéciales. Les résidus d'une grande ville tropicale ne renferment pour ainsi dire pas d'escarbilles et se composent principalement de matières végétales avec une proportion de résidus de cuisine, de balayures de rues et d'autres immondices. C'est la matière végétale à l'état humide qui présente le plus de difficultés. Sans dispositif spécial pour assurer une circulation suffisante d'air, la combustion devient une matière d'extrême difficulté et ne peut donner aucun bon résultat. En outre, dans quelque système que ce soit, il importe que l'ensemble des appareils sanitaires soit maintenu en bon ordre et à l'état d'extrême propreté.

Mais de tous les travaux c'est l'établissement d'une distribution d'eau sur une grande échelle qui s'impose en premier. Une telle entreprise aurait de fortes chances de succès financier. Non seulement il y aurait accroissement de la quantité d'eau dispo-

nible, mais l'on peut concevoir que la qualité, elle aussi, pourrait être améliorée. La distribution s'effectuerait avec plus de régularité et il ne serait pas absolument impossible d'abaisser le prix de l'eau. En outre on aurait toute une série d'avantages au point de vue sanitaire, pour le nettoyage et l'arrosage des rues, le lavage des canaux de drainage et d'égouts, puis pour les fontaines publiques, enfin surtout pour les manufactures et pour l'extinction des incendies. Tout cela se traduirait par une économie de temps. Les maisons atteindraient une valeur plus élevée et toute la ville deviendrait un endroit de résidence plus agréable. On avait pensé que ce serait un avantage pour les habitants, que l'établissement de distribution des eaux soit entre les mains du gouvernement et non entre celles d'une compagnie privée. On espérait que, le contrôle étant entre les mains des représentants du pays, on arriverait peut-être à des profits et que tout profit serait ajouté aux fonds publics. Mais ce système n'a pas été un succès. La distribution des eaux de Para avait été accordée en 1880 à un ingénieur anglais qui la transmit en 1881 à une compagnie anonyme. Les travaux furent commencés en 1882 et finis en 1885. A présent la distribution de l'eau appartient au gouvernement, mais ce dernier serait enchanté de pouvoir revendre à une compagnie qui, de par la question de concurrence, serait dans de meilleures conditions pour gérer et améliorer le nouveau système de distribution. Une municipalité dont les membres ne sont pas directement intéressés aux résultats pécuniaires n'est pas apte à administrer une entreprise quelconque aussi économiquement qu'un propriétaire dont l'intérêt personnel est en jeu.

Dans cette ville d'environ 100.000 habitants où les conditions climatiques sont telles que la température n'est jamais au-dessous de 20°, où il semble être une première nécessité d'avoir amplement d'eau pour le nettoyage, il arrive parfois que la quantité d'eau par tête et par jour ne dépasse pas quelques litres. Les clients de certains hôtels en ont parfois bien moins. Il est pleinement reconnu que la quantité d'eau disponible est absolument insuffisante. Aussi, même en supposant qu'une compagnie, désireuse de gagner de l'argent par l'établissement d'une nouvelle distribution d'eau, augmente considérablement le prix de l'eau, cela importerait bien peu, attendu que le prix élevé n'empêcherait pas la consommation d'une plus grande quantité d'eau. L'eau étant un objet de première nécessité dans un climat équatorial, il importerait bien peu si les frais d'eau étaient



doublés et l'on ne s'étonnerait pas si les propriétaires d'hôtels taxaient leurs clients pour l'eau consommée, attendu que dans ce pays tout confort additionnel revient fort cher. Quoiqu'il en soit, il y a de fortes chances pour qu'une compagnie, ayant obtenu un bon contrat, avec des clauses suffisantes pour protéger ses droits, puisse garantir de bons dividendes du capital engagé.

Dans le système actuel de distribution d'eau, l'eau est pompée dans un circuit de tuyaux qui est relié à un réservoir à niveau élevé, de façon à maintenir une pression suffisante dans tout le circuit. — Il existe un projet de distribution comprenant 300 litres par jour et par habitant, calculé pour une population de 200.000, donc du double de la population actuelle. Mais pour le présent l'exécution de ce projet est pratiquement impossible ; elle exigerait en tout cas l'emploi de 2 systèmes de tuyaux, l'un pour l'eau potable, l'autre pour l'eau de rivière, en supposant que les habitants ne se servent pas de l'eau potable pour les besoins du lavage, par exemple.

Les eaux de Para proviennent de trois sources à une distance de quelques kilomètres de la ville. La qualité de l'eau est assez bonne. L'eau est claire et douce. Les eaux de source sont recueillies dans une tuyauterie en terre cuite, partiellement enterrée, partiellement posée sur le sol. Les eaux sont amenées dans une citerne en maçonnerie d'où elles sont pompées dans des circuits par des machines de 30 chev.-h. Les eaux de tout le bassin de l'Amazonie sont caractérisées par le peu de matière solide qu'elles contiennent en dissolution, en particulier par la faible proportion de chaux et de magnésie. Jusqu'à un certain degré on peut comparer ces eaux à une eau distillée qui a été chargée d'air. Il en est de même des eaux de ces 3 sources. La composition moyenne est la suivante :

Matières organiques . . . .	0,00002 0/0
Chaux . . . . .	0,00044
Magnésie . . . . .	0,00052
Soude . . . . .	0,00001
Chlore . . . . .	0,00053
Acide nitrique . . . . .	0,00001
» carbonique . . . . .	0,00124
Silice . . . . .	0,02960

Ainsi qu'on le voit cette eau n'est pas mauvaise au point de vue chimique, mais ce qu'il faudrait améliorer, c'est le système de distribution.

Après de fortes pluies les eaux de source sont généralement troubles et renferment alors une proportion d'argile ferrugineuse. Mais l'eau de la ville de

Para contient environ 1 milligr. de plomb par mètre cube. Ceci est dû à la peinture intérieure de l'un des réservoirs, peinture qui consiste en un mélange de minium et de céruse. Il aurait mieux valu recouvrir l'intérieur d'un mélange à base d'oxyde de fer qui est tout aussi résistant et qui en outre n'est pas nuisible à la santé, comme le plomb peut l'être dans certaines conditions. D'après les rapports officiels la quantité d'eau fournie annuellement à la ville serait d'environ 888.573 mètres cubes. En admettant ce chiffre et en considérant 100.000 comme étant le chiffre de la population, la quantité d'eau disponible par tête et par jour serait de 24,3 litres. Mais d'après d'autres statistiques cette quantité serait inférieure et ne dépasserait pas 16,2 litres. C'est peu ; 24,3 litres même seraient fort peu. On n'a qu'à songer que, dans bien des cités des États-Unis de l'Amérique du Nord, la quantité par tête et par jour dépasse 300 litres.

D'ailleurs 300 litres est la quantité qui est fournie à Rio-de-Janeiro.

EUGÈNE ACKERMANN,

Ingénieur  
Membre de la Comissão de Saneamento  
de Para

Nous sommes heureux d'annoncer à nos lecteurs que notre dévoué collaborateur M. Eugène Ackermann vient d'être choisi par le gouvernement des États-Unis du Brésil comme ingénieur et chef du laboratoire de chimie de la Commission d'Assainissement de la province de Para.

Nous lui adressons nos meilleurs souhaits de réussite et nos cordiales félicitations.

M. Ackermann compte, tout en nous continuant sa collaboration régulière, nous donner dès son retour une série d'études sur l'industrie chimique au Brésil.

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

### L'essai commercial de la gélatine

Kissling démontre dans la *Chemiker-Zeitung* que l'on obtiendrait des renseignements bien plus utiles en soumettant méthodiquement les colles animales à des essais de tenacité et d'intensité de pouvoir agglutinant, qu'en se contentant de faire les essais de la viscosité de leurs solutions.

### Usine à ciment fonctionnant à l'électricité

L'*Elektrotechnisches Echo* de Magdebourg décrit l'usine à ciment de Lugerdorf appartenant à la Cie de Breitenburg. Cette usine, caractérisée par le mécanisme fonctionnant entièrement à l'électri-



cité, a été construite en 1895. Des moteurs électriques de 15 et 30 chev. actionnent la presse aux briques de ciment, d'autres de 5 chev. actionnent des ventilateurs qui permettent d'obtenir une dessiccation rapide, portant une accélération dans la fabrication du ciment. D'autres moteurs électriques actionnent les pompes pour l'épuisement de l'eau des bassins renfermant la pâte de ciment reposée, d'autres encore mettent en mouvement les agitateurs et les malaxeurs. Quoiqu'à première vue l'emploi d'un mécanisme aussi compliqué semble peu pratique dans une usine à ciment, il paraîtrait que cette installation fonctionne économiquement. En effet dans une usine de ce genre, il y a beaucoup d'opérations intermittentes, en outre les diverses parties de l'usine sont fort éloignées. Une transmission à 400 m. serait peu avantageuse avec l'emploi de la vapeur, tandis que la transmission électrique a donné des résultats satisfaisants.

#### Nouveautés dans les hauts-fourneaux

A l'*Iron and Steel Institute* Cochvane a mis en évidence les avantages économiques de l'emploi de calcaire préalablement calciné au lieu du calcaire ordinaire qui est ajouté comme fondant des minerais de fer dans les hauts-fourneaux. L'auteur se base sur des expériences comparatives effectuées sur une grande échelle aux établissements métallurgiques d'Ormesly. La quantité de coke économisé par tonne de fer obtenue dépasserait 100 kgr. En outre par la calcination préliminaire du calcaire on peut assez aisément tirer parti de l'acide carbonique. Enfin il paraîtrait que la perte en fer passant dans les scories est beaucoup moins forte qu'en employant le calcaire ordinaire.

Gresser a décrit par exemple l'installation de Seraing où les gaz actionnent une machine de 200 chevaux. Il y a encore beaucoup à faire dans cette voie-là, car au dire de certains ingénieurs les gaz chargés de poussières parfois acides provoquent une corrosion des machines. Il ne semble pas toutefois que cela soit un obstacle bien sérieux, car les gaz peuvent subir une purification préliminaire. Comme toutefois c'est une question de pratique, attendons les résultats d'installations analogues.

EUG. ACKERMANN.

## NÉCROLOGIE

**Bunsen**, professeur, chimiste et physicien célèbre, vient de mourir à Heidelberg à l'âge de quatre-vingt-huit ans.

Bunsen faisait partie de cette merveilleuse pléiade internationale de savants, qui dans l'autre moitié de ce siècle a donné un si magnifique essor à la chimie. Il fit ses études à l'Université de Göttingue, puis à Paris, Berlin et Vienne. Il revint alors à Göttingue où il enseigna quelque temps la philosophie. En 1836 il succède à Wohler dans la chaire de chimie de l'Institut polytechnique de Cassel et il passe ensuite successivement dans les universités de Marbourg, Breslau, et enfin Heidelberg.

Sa vie a été un long labeur scientifique. Il a doté la science de plusieurs inventions utiles, de la pile et du brûleur qui portent son nom, de l'analyse spectroscopique, ce procédé de recherches si sensible, si parfait qu'aucun autre n'approche de sa sûreté et de sa délicatesse. Il n'a cessé de publier un grand nombre de travaux remarquables; ce fut notamment un précurseur des applications électrolytiques aujourd'hui si vastes, de l'énergie électrique.

Tels sont les principaux titres de gloire de Bunsen. Il en a un autre non moins beau, non moins précieux, car il fut aussi, en même temps qu'un grand savant, un juste et un bon.

**Sir Edward Frankland**, l'éminent chimiste anglais, qui prit une part active à la création de la théorie atomique vient de mourir, pendant un voyage qu'il faisait en Norvège. Il était né en 1825. Il fut professeur de chimie dès 1851 à Manchester et en 1855 à l'Ecole des Mines de Londres. Son nom se rattache à plusieurs inventions pratiques dans la chimie appliquée.

Il voyageait beaucoup, toujours en quête d'observations et sa hardiesse de touriste était telle qu'il n'hésita pas à passer une nuit tout entière au sommet du Mont Blanc. C'était en 1859, avec Tyndall. Ils faisaient tous deux des expériences pour savoir si la rapidité de la combustion des corps est indépendante de la densité de l'atmosphère. Mais Frankland remarqua que la lumière des bougies d'expérience était très faible. Cela le conduisit à de nouvelles recherches sur la cause de la luminosité des flammes, qui le convainquirent du rôle des parcelles incandescentes: il en tira ceci que les gaz émettent de la lumière en proportion de leur densité. Une conséquence éloignée de cette découverte fut que le soleil ne peut être uniquement un bloc de matière incandescente, solide ou liquide, mais qu'au moins il possède une atmosphère de gaz incandescents.

La mort de Frankland met en deuil toute la science anglaise.

C. F.



## BIBLIOGRAPHIE

**Dictionnaire des combinaisons du carbone**, de M. RICHTER (*Lexikon der Kohlenstoff Verbindungen*), Hambourg et Leipzig, chez Léopold Voss, Paris H. Le Soudier.

Ce dictionnaire, l'ouvrage le plus complet sur ce sujet, contient la nomenclature de 57.000 substances organiques y compris celles découvertes le plus récemment. Les recherches y sont considérablement facilitées par la disposition rationnelle des tableaux de corps que l'auteur a adoptée. Il suffit de se familiariser par une étude avec cet arrangement systématique, sans lequel il eût été impossible de classer logiquement tant de corps si divers.

Cet ouvrage, dont il sera publié annuellement, des suppléments contenant les substances découvertes dans l'année, constitue le document le plus précis et le plus complet à consulter pour la chimie organique. La tâche de l'auteur n'était pas aisée, de vouloir mettre de l'ordre et de la clarté dans le fouillis des innombrables dérivés organiques. Il nous paraît avoir pleinement réussi.

## BREVETS D'INVENTION

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

287571 — 6 avril 1899. — **Karl Schwickerath**. — Procédé pour séparer la nucléïne de la levure et la combiner avec le fer, l'argent, le mercure, sous forme de composés solubles dans l'eau.

15 kg. de levure ordinaire de brasseur sont dissous dans 15 litres d'eau jusqu'à ce qu'il en résulte un mélange uniforme; alors on ajoute 2 kg. de soude hydratée. On laisse le tout pendant une heure, en agitant fréquemment; on chauffe de 40 à 50° C., et on ajoute une quantité suffisante d'acide acétique pour avoir une réaction légèrement acide, puis on continue à chauffer jusqu'à 75° et, à ce moment, on ajoute une solution concentrée de carbonate de soude jusqu'à ce qu'on obtienne une réaction neutre. Les substances albuminoïdes et autres sont séparées par filtration, et dans la liqueur filtrée, la nucléïne brute est précipitée par l'alcool acidulé.

La nucléïne est séparée sous forme d'une masse fine floconneuse et blanchâtre, qui est lavée avec de l'alcool et finalement pressée; le résidu est alors séché.

On fait macérer 500 gr. de nucléïne brute avec 40 litres d'eau jusqu'à ce que la nucléïne soit uniformément dissoute dans la masse; alors, en agitant on ajoute graduellement environ 500 cc. d'une solution de permanganate de potasse à 5 pour 0/0. Le liquide est chauffé à 70-75° C.; par suite, le composé de manganèse insoluble se sépare sous forme de flocons qu'on peut facilement enlever par filtration.

Dans la liqueur claire, filtrée, on sépare la nucléïne pure

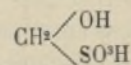
en la précipitant par l'alcool acidulé. Le précipité est lavé avec une quantité suffisante d'alcool, pressé et, finalement séché. Le procédé réussit encore mieux par le vide; car on obtient une préparation presque blanche.

Cette nucléïne peut être employée à la fabrication de composés à base d'argent, de mercure ou de fer, soluble dans l'eau par l'addition d'une certaine quantité de solution de sels d'oxyde d'argent, de mercure ou de fer que l'on ajoute à la solution de nucléïne dans l'eau en présence d'une certaine quantité d'alcali libre.

On obtient la séparation du composé formé en précipitant par l'alcool, avec addition d'une légère quantité de sel neutre.

287572 — 6 avril 1899. — **Société dite : Actien Gesellschaft für Aniline Fabrikation**. — Procédé de production de l'éther diméthylque de l'acide sulfurique.

Par le traitement de l'alcool méthylique avec de l'acide sulfurique fumant et par la distillation subséquente dans le vide, l'éther diméthylque de l'acide sulfurique est nettement formé. Cette formation nette est d'autant plus étonnante que Müller a obtenu par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'alcool méthylique l'acide oxyméthanesulfonique :



Ce résultat est dû à l'emploi, par Müller, d'une température plus élevée, surtout par la distillation sous pression ordinaire, l'excès de l'acide sulfurique décomposant à cette température élevée l'éther diméthylque de l'acide sulfurique formé.

Si, au contraire, on évite ces conditions défavorables et si on sépare l'éther diméthylque formé, par distillation à une température aussi basse que possible, le procédé donne un résultat tout différent de celui obtenu par Müller et l'éther diméthylque de l'acide sulfurique se forme avec un rendement assez satisfaisant.

Dans la pratique, 400 parties d'acide sulfurique fumant, contenant 25 0/0 d'anhydride, sont ajoutées à 100 parties d'alcool méthylique, en agitant bien et en ayant soin de maintenir la température à 30-40° C., par réfrigération. Le produit de la réaction est alors distillé dans le vide sous environ 20 mm. de pression.

L'éther diméthylque de l'acide sulfurique distillé est lavé à l'aide d'une solution diluée de carbonate de soude et peut, en cas de besoin, être redistillé encore une fois dans le vide. Le produit ainsi obtenu présente toutes les propriétés de l'éther diméthylque de l'acide sulfurique.

287672 — 10 avril 1891. — **Hermann Scriba**. — Procédé de fabrication des savons.

Les réactions, qui servent de base à ce procédé, sont les mêmes que celles déjà connues dans la fabrication ordinaire. La nouveauté du procédé réside en ce que l'on utilise pour la transformation en savon des corps et acides gras



les produits très actifs résultant de la décomposition électrolytique des sels alcalins.

L'opération s'effectue en faisant arriver le produit de cette décomposition dans le récipient qui est chargé de corps gras ou d'acide gras ; puis on chauffe à la manière ordinaire jusqu'à ce que la saponification ait lieu.

Après saponification, le composé alcalin, non encore décomposé, sert directement au salage du savon, en lui adjoignant, si besoin en est, une nouvelle quantité de sel.

L'eau-mère, qui se sépare, est ramenée, après obtention de la glycérine, à l'aide d'un corps gras neutre, au récipient électrolytique, où elle subit une nouvelle décomposition, après avoir été additionnée d'une certaine quantité de solution nouvelle, elle est alors en état de resservir pour la saponification.

Ce procédé est extrêmement avantageux au point de vue économique. Il permet d'épargner les frais des appareils de concentration et d'avoir sous la main, en même temps que la lessive, le produit salin destiné au salage. En outre, dans ce procédé qui porte sur un cycle d'opérations, il n'y a aucune perte due à la production de sous-produits ou résidus.

Au lieu des composés halogénés des alcalis, on peut aussi bien utiliser leurs sulfates, de même que d'autres composés similaires.

287 619 — 7 avril 1899. — Olivier Levilly. — Utilisation des écorces des arbres à caoutchouc.

Certaines espèces de caoutchouc, telles que les *Ceara* et les lianes de la famille du *Landolphia*, sont mieux exploitées en coupant complètement l'arbre qu'en y pratiquant une saignée.

Comme ces arbres ne demandent que deux ou trois ans pour se développer, il suffit d'aménager les plantations et les coupes de manière à avoir tous les ans les arbres du tiers du territoire convenablement développés et bons à couper.

L'arbre étant coupé, laisse couler une certaine quantité de latex que l'on récolte et coagule par les procédés ordinaires.

La quantité de latex qui s'écoule ainsi, n'est guère que le tiers de la quantité de gomme contenue dans la plante ; les deux autres tiers se trouvent immobilisés entre l'écorce et le bois, et restent là sans couler.

On peut utiliser cette grande quantité de gomme renfermée sous l'écorce ; pour cela, on écorce l'arbre, ce qui est une opération facile ; on réduit l'écorce en fragments plus ou moins fins qu'on soumet à l'action de l'un quelconque des dissolvants du caoutchouc : le toluène, la benzine, l'éther, l'essence de pétrole, le sulfure de carbone, etc.

On opère l'épuisement de l'écorce par déplacement, soit à chaud, soit à froid, avec ou sans pression ; tout le caoutchouc, contenu dans l'écorce est dissous et on obtient une dissolution très riche qu'on peut utiliser de diverses façons.

Ces dissolutions de caoutchouc peuvent être livrées au commerce et vendues aux fabricants suivant leur teneur en gomme, pour être employées par ces fabricants pour opérer leurs dissolutions et faire le malaxage des pâtes.

On peut encore recueillir les gommés de leur dissolution, soit par l'eau, soit par l'alcool ou un acide tel que l'acide sulfurique, ou un sel comme le bichromate de potasse, l'alun, etc. On peut aussi procéder par évaporation à chaud ou dans le vide, en récupérant le dissolvant. Les résidus sont ensuite complètement séchés par leur passage à la presse.

Ce procédé réduit à très peu de chose la consommation du dissolvant qu'on le récupère par simple distillation ou par distillation fractionnée.

Une autre utilisation très pratique des écorces ou poussières d'écorces obtenues, comme il vient d'être dit, est l'application qu'on en peut faire dans la fabrication du linoléum. On emploie dans cette industrie de la poudre de liège et du caoutchouc ; on pourrait donc avantageusement employer des poussières d'écorces d'arbres à caoutchouc qui sont tout naturellement chargées de caoutchouc.

287 795 — 13 avril 1899. — Charlopin. — Création indéfinie d'oxygène pur par un poids invariable d'acide chlorhydrique constamment régénéré.

Le cycle est le suivant : l'acide chlorhydrique est transformé en chlore et en eau qui reproduisent l'acide chlorhydrique et donnent de l'oxygène. Le gaz est obtenu par la chute de la pression exercée sur la solution, exempte d'acide sulfurique, à plusieurs atmosphères de pression. Tous les moyens de produire le chlore par l'acide chlorhydrique peuvent être utilisés ; mais, le plus économique et le plus pratique est le suivant :

Un récipient d'air comprimé alimente un mélangeur dans lequel le gaz chlorhydrique et l'air se mélangent, puis entrent dans une chambre à combinaison, chauffée par un ou plusieurs Bunsen à gaz ou à vapeurs d'hydrocarbures.

La chambre de combinaisons est pleine de fragments de pierre poreuse, imbibée d'une forte solution de bichlorure de cuivre. Les gaz de la combustion du Bunsen calcinent ce bichlorure et chauffent, en se mélangeant à eux, l'air et le gaz chlorhydrique : du chlore et de la vapeur d'eau se forment et les gaz passent au condenseur où la vapeur se liquéfie, s'il y en a eu d'entraînée, sans être décomposée ; les autres gaz sont aspirés par un compresseur qui les refoule sous une pression de 8 à 10 atmosphères, suivant la température, dans un séparateur où le chlore se liquéfie et tombe au fond, tandis que les gaz s'échappent dans l'atmosphère.

Du séparateur, le chlore liquide passe dans un mélangeur où il se mélange à de la vapeur sèche surchauffée, puis passe à la chambre de combinaison où l'acide chlorhydrique gazeux se reforme et l'oxygène se crée. Ces deux gaz passent aux laveurs : l'acide chlorhydrique y rentre en solution et l'oxygène les traverse pour se rendre au gazomètre.



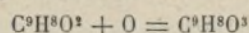
287 839 — 14 avril 1899. — Erdmann. — Procédé de production d'une nouvelle lactone et sa transformation en aldéhyde phénylacétique.

Par l'action du brome et de l'alcool sur l'acide cinnamique, Glaser avait obtenu, à côté de beaucoup de matières résineuses et de bromo-styrol, une quantité minime d'un corps cristallisé contenant du brome.

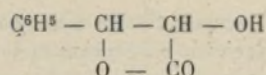
On arrive à un résultat tout différent si l'on traite l'acide cinnamique d'abord par l'acide hypobromique (obtenu en ajoutant à une solution de brome dans une lessive alcaline un acide faible, comme par exemple, l'acide borique) et, ensuite, le produit intermédiaire formé par de l'alcali.

En opérant de cette manière, il ne se forme pas de matière résineuse et seulement des traces de bromo-styrol, l'acide cinnamique étant nettement transformé en un dérivé nouveau.

Ce nouveau produit cristallisé sous forme de prismes; il ne contient point de brome et fond à 83-84° C. Il possède la composition représentée par la formule  $C^9H^8O^3$ . La réaction suivant laquelle le nouveau corps se forme, peut être indiquée par l'équation suivante:

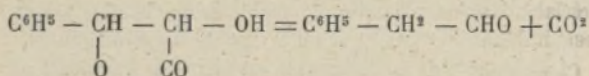


La formule suivante:



est celle qui concorde le mieux avec les propriétés physiques et chimiques de ce nouveau corps qui représente la  $\beta$ -lactone, inconnue jusqu'ici, de l'acide  $\alpha$ -oxyphénylpropionique.

En chauffant cette lactone, seule ou en présence de l'eau, il se forme de l'aldéhyde phénylacétique d'après l'équation suivante:



Cette réaction est de grande valeur pour la production technique de l'aldéhyde phénylacétique qui peut être utilisée en parfumerie, mais qui ne pouvait être obtenue qu'avec un rendement très faible par les anciennes méthodes.

287 908 — 17 avril 1899. — Willy Roos. — Perfectionnements apportés aux explosifs.

On peut fabriquer, à l'aide du procédé Roos, des produits de nitrosubstitution de la naphthaline, du benzol, du toluol et d'autres véhicules de carbone à peu de frais, et employer ces produits pour fabriquer des explosifs avec du salpêtre de potasse ou de soude, soit seuls, soit avec addition de faibles quantités d'autres véhicules d'oxygène, afin de provoquer la force d'éclatement, c'est-à-dire plutôt un effet de glissement ou d'écrasement.

On emploie par exemple:

Salpêtre de soude.	65,5
Trinitronaphtaline.	34,5

Salpêtre de soude.	64,5
Trinitrotoluol . . .	27,3
Salpêtre de baryte.	8,0

Salpêtre de potasse.	70,0
Trinitronaphtaline.	30,0

Dinitronaphtaline.	24,7
Salpêtre de soude.	68,3
Nitrate de plomb.	7,0

Les *di* ou trinitrocombinaisons sont fondues dans des récipients à la vapeur surchauffée, suivant leurs points de fusion, et on leur incorpore intimement les véhicules d'oxygène bien séchés et finement pulvérisés.

Or, comme les *di* ou trinitrocombinaisons insolubles dans l'eau doivent être ajoutées en grandes quantités au salpêtre pour rendre la transformation complète, elles offrent une excellente matière pour servir d'enveloppe aux véhicules d'oxygène hygroscopiques.

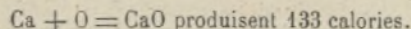
La méthode de fabrication est, sous tous les rapports, sans danger et les produits sont absolument à l'épreuve des chocs, des coups, du feu, du frottement. La force, c'est-à-dire l'effet utile égale celui de la meilleure dynamite à base de glycérine.

288 030 — 20 avril 1899. — Dalinot. — Procédé de fabrication des cyanures alcalins.

Dans un vase convenable, chauffé à la température nécessaire, on place le prussiate desséché, plus de la soude (ou de la potasse) caustique, rendue aussi anhydre que possible. A ce mélange, on ajoute, à l'état de poudre très divisée, du carbure de calcium du commerce. Tous ces corps sont mélangés en proportions atomiques.

Le carbure de calcium agit sur le seul corps oxygéné qui se trouve dans le mélange, c'est-à-dire sur la soude ou la potasse, et met le métal alcalin en liberté.

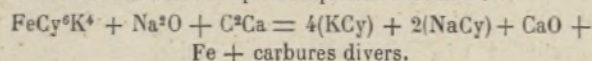
Cette réaction est la conséquence du fait connu que  $Na + O$  produisent, en donnant  $NaO$ , 100 calories, tandis que:



Par conséquent, le métal  $Ca$  désoxygène  $NaO$  pour produire  $CaO + Na$  libre.

Le sodium métallique est donc mis en liberté; il se trouve dans la masse à l'état moléculaire en présence du cyanogène qui était uni au fer et qui se trouve également libre par suite de la calcination, et l'union de ces deux corps donne naissance au cyanure de sodium en vertu de cette loi qui veut que ce mélange soit le corps le plus stable qu'il tende toujours à se produire.

La réaction a lieu d'après l'équation suivante:



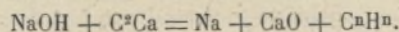
Un agitateur énergique au sein de la masse en fusion



permet un mélange intime de tous ces éléments, pour favoriser la rencontre des molécules diverses. Il n'y a plus qu'à filtrer au moyen du filtre à chaud usité dans cette industrie qui sépare les résidus de l'opération, qui se composent de fer et de chaux.

Le procédé donne un résultat analogue en faisant usage de carbonate anhydre de soude ou de potasse.

On peut aussi séparer les deux opérations et faire naître le sodium par la réaction directe du carbonate de calcium sur l'alcali, que l'on peut faire arriver pur dans le prussiate en calcination; on réalise alors la réaction :



Pour l'application de cette méthode, on fait usage d'un broyeur à carbure de calcium dont la capacité intérieure est complètement à l'abri du contact de l'air extérieur et en communication étanche avec un réservoir contenant un corps avide d'eau, tel que l'acide sulfurique, la chaux vive, etc.

288 049 — 20 avril 1899. — **Société dite : Actien Gesellschaft für Treber Trocknung.** — **Procédé de purification de l'acide pyroligneux brut.**

Comme d'habitude on distille les acides bruts dans une cornue en cuivre en conduisant les vapeurs et produits de distillation consécutivement des récipients remplis d'acide dilué, les impuretés y sont précipitées sous forme de résines et sont extraites périodiquement du liquide de lavage, de sorte que celui-ci peut être employé pour une nouvelle opération.

Les récipients de lavage sont maintenus, pendant la distillation, à une température de 100° C., pour empêcher la condensation des vapeurs d'eau et d'acide acétique qui, après le passage à travers les récipients de lavage, sont absorbées dans la lessive de chaux.

Dans certaines conditions, il peut être avantageux d'enlever les impuretés avant la distillation. A cet effet, on chauffe l'acide acétique brut pendant une à deux heures consécutives dans des autoclaves, à une pression s'élevant jusqu'à 5 atmosphères. La réaction, qui se poursuit pendant cette opération, peut être regardée, en quelque sorte, comme une saponification. Les substances étrangères sont séparées en grandes quantités, en partie sous forme d'huile, en partie sous forme de corps charbonneux qui, après refroidissement du contenu de l'autoclave, sont séparées par filtration, du liquide clarifié. L'acide acétique purifié est soumis ensuite à la distillation et les produits de distillation sont soumis au traitement indiqué ci-dessus.

Les acides, obtenus de l'acide pyroligneux brut par suite du chauffage dans des autoclaves, sont souvent d'une telle pureté qu'il est superflu de soumettre les produits de distillation à une nouvelle purification par de l'acide sulfurique délayé.

288 107 — 22 avril 1899. — **Leuschel.** — **Procédé de fabrication d'un explosif pour armes à feu.**

On fait d'abord bouillir dans des dissolutions alcalines de

mousses ou sphaignes débarrassées de leurs impuretés : on les presse, on les lave, on les fait macérer dans de l'acide chlorhydrique, on les blanchit à l'hypochlorite de soude ou de potasse et, après un bon lavage, on le fait sécher.

Après une seconde digestion prolongée dans l'acide chlorhydrique, on leur fait subir un nettoyage complet; quand on les lave avec beaucoup d'eau, les particules des tiges se déposent au fond et on sépare les particules de feuilles par la décantation. On sèche et on pulvérise ensuite les particules de feuilles ainsi obtenues.

Elles sont destinées à absorber des dissolutions d'hydrates de carbone (selon les différents résultats voulus, le sucre sous ses différentes formes, le caramel, la dextrine, l'amidon transformé ou non en colle de pâte), ou de la glycérine soit seule, soit additionnée à des dissolutions d'hydrate de carbone.

On sèche la substance ainsi préparée et on la nitre avec mélange composé de trois parties d'acide sulfurique et d'une partie d'acide nitrique; après quelques heures, on désacide, on lave et on sèche la substance.

Selon sa destination, on imbibe encore la substance ainsi préparée d'une dissolution, soit de salpêtre seul, soit de salpêtre et de chromates.

En ayant recours à un dissolvant (tels que l'éther acétique, etc.) pour le corps nitré absorbé, ou en employant la chaleur, on granule le produit ou on le transforme en feuille, ou on le comprime sous forme de corps plus grands.

Au lieu des muscinées, on peut aussi employer des fibres végétales, de la cellulose de bois ou de coton; en employant le coton, on constate le fait important, qu'après l'imprégnation avec les hydrates de carbone, énumérés plus haut, l'effet du coton nitré devient modéré et doux, de sorte qu'on peut l'employer directement dans les armes à feu, tandis que le coton nitré seulement sans l'imprégnation préalable décrite, deviendrait un produit à effet excessivement brisant.

Ce nouveau procédé permet de distribuer les hydrates de carbone, d'une manière excellente, dans les cellules des mousses ou sphaignes, qui conviennent particulièrement pour cet emploi, de sorte qu'on peut plus facilement et d'une manière radicale, traiter au nitre et désacider plus commodément que si l'on traite les hydrates de carbone au nitre, en les employant seuls, sans ce mélange.

En raison de sa porosité uniforme, le nouvel explosif se prête à une pénétration facile et à une propagation rapide, mais non violente de la flamme, et il permet, en outre, de l'employer sous forme de corps, d'une certaine grosseur, s'adaptant par exemple à la forme de cartouche.

288 087 — 21 avril 1899. — **Karl Pétraschek.** — **Nouveau procédé d'imprégnation des bois.**

Les bois à imprégner sont soumis à la cuisson, en vases ouverts ou clos, sous pression, si on le désire, avec une dissolution aqueuse d'acide borique et de borax, mélangée avec de fins copeaux de fer.



La durée de la cuisson dépend de la dimension des bois et de la forme des appareils employés ; elle peut varier entre 4 et 24 heures.

Les éléments nécessaires à la formation du borate double, par exemple du borate de soude et de fer, sont employés avantageusement dans les proportions suivantes (en dissolution ou suspension dans 1.000 parties en poids d'acide borique) :

280 parties en poids d'acide borique	
100 —	de borax
20 —	copeaux de fer.

A l'aide d'un liquide d'imprégnation ainsi composé, le procédé en question peut être exécuté en une seule cuisson.

Cependant, aucun des points essentiels du procédé n'est changé si l'on fait cuire les bois à imprégner d'abord avec une dissolution aqueuse de borax et d'acide borique pour les soumettre ensuite à une deuxième cuisson avec une dissolution d'acide borique mélangée avec des copeaux de fer.

On peut employer avantageusement, pour la composition des deux solutions, les proportions suivantes :

## I

50 parties en poids de borax	
10 —	d'acide borique
1000 —	d'eau

## II

50 parties en poids d'acide borique	
10 —	de copeaux de fer
1500 —	d'eau

Les bois imprégnés, suivant l'un ou l'autre de ces deux systèmes, doivent être retirés, puis séchés, tout en restant chauds.

Pour imprégner les bois avec du borate de soude et de zinc, on n'aura qu'à employer, dans les exemples de combinaisons ci-dessus, du zinc métallique au lieu de copeaux de fer.

Dans certains cas particuliers, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit de rendre les bois ainsi imprégnés inattaquables par des liquides ainsi acides ou alcalins, le purin, etc., on soumet ces bois à un traitement supplémentaire, qui consiste à les faire sécher à l'état chaud et à les tremper pendant quelques heures dans un bain, à 80° C. environ, formé de 80 parties en poids de pétrole, 4 d'huile de navette, 15 de colophane et 1 d'acide carbolique.

Les planches, madriers, etc., de dimensions même faible, acquièrent par ce procédé la plus grande durabilité.

288 182 — 25 avril 1889. — **Graham.** — **Procédé et appareils perfectionnés pour la fabrication d'alcali caustique et de sodium.**

L'appareil consiste de préférence, en un bac plat dont le

fond est légèrement incliné et sur lequel on laisse couler du mercure continu. Le mercure agit comme cathode ; la solution de sel est placée dans le bac immédiatement au-dessus du mercure, de préférence en sens opposé à celui du courant du mercure. Sur l'électrolyse ou dedans, se trouvent des anodes qui peuvent former le dessus ou couvercle du bac ; ils sont placés de manière à venir aussi près que possible du mercure, de manière à diminuer la résistance intérieure de l'appareil.

Dans un électrolyte, formé, par exemple, à l'aide d'un chlorure, le sodium, qui est sur la face de la cathode, est continuellement renouvelé, de manière qu'il existe toujours un chemin pour le courant électrique à travers des molécules de sodium et que, par suite, la densité du courant peut être bien plus élevée que dans tout autre procédé actuellement en usage, où n'a pas lieu la circulation de l'électrolyse, où le sodium, dans la solution sur la surface cathodique, s'épuise rapidement et où le courant, ne trouvant pas de chemin à travers des molécules de sodium, commence à passer par des molécules d'eau et à engendrer de l'hydrogène à la cathode.

La résistance de l'électrolyte au passage du courant peut être réduite en y ajoutant un sel, tel que du sulfate de soude par exemple, sans affecter sensiblement les résultats.

Le sodium peut être récupéré de l'amalgame, d'une manière quelconque ; d'autre part, l'amalgame peut être décomposé dans de l'eau et on produit de l'alcali caustique.

Dans ces appareils, la cellule électrolytique ne se meut pas ; elle ne contient pas davantage de partie mobile. Tous les mouvements des fluides sont effectués par des pompes ordinaires et par l'action de la gravité.

288 254 — 25 avril 1899. — **Badoil et Graziani.** — **Production d'un nouveau goudron avec le genêt épineux.**

On peut extraire un nouveau goudron du *genêt épineux* au moyen de l'appareil suivant : ce sont deux cylindres placés horizontalement, ayant chacun une tête de Maure avec un col se réunissant à la base, pour n'en former qu'un seul qui plonge dans une caisse fixée au fond d'une autre caisse servant de réfrigérant.

La première caisse, recevant le goudron, a, au sommet, un tuyau plongeant dans une autre caisse qui fait suite : ce tuyau livre passage à toutes les autres substances moins lourdes ; à la base traversant les deux caisses, et un fort robinet de vidange.

La caisse suivante a trois ouvertures : l'une dans la paroi supérieure pour livrer passage au gaz inflammable, mis ensuite sous cloche, après avoir été, au besoin, épuré ; l'autre, au sommet, sur un des côtés communiquant à une dernière caisse, munie d'un couvercle.

Les cylindres sont relevés alternativement (ou ensemble) à l'aide d'un moufle. A la partie supérieure, vient se placer sous une grande trémie reposant sur un plancher, le genêt divisé en fragments. On l'introduit entre les cylindres où, pendant la descente, il est retenu à l'aide d'une grille ; en temps utile, on fixe la tête de Maure. Le métal étant porté



au rouge, le feu, à l'intérieur, gagne rapidement de proche en proche et un flot de vapeurs se dirige vers la caisse.

En dessous des cylindres est un foyer permettant d'employer n'importe quel combustible ; mais aussitôt que la distillation est en marche le genêt se suffit à lui-même à cause du gaz inflammable qu'il produit régulièrement.

Quand le goudron est épuisé, une porte s'ouvre pour laisser tomber le charbon dans un étouffoir ; ensuite, on recommence l'opération.

A la fin de la journée, on recueille le goudron et les produits secondaires.

288 348 — 29 avril 1899. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie.** — Procédé pour la production de matières colorantes azoïques.

On obtient de nouveaux colorants, d'une grande valeur par la combinaison de l'acide picramique diazotée avec les acides sulfoniques des métadiamines de la série benzénique, comme par exemple l'acide métaphénylènediamine-sulfonique ou métatolylènediaminesulfonique, etc..

Les matières colorantes ainsi obtenues teignent la laine, sur bain acide, en nuances brunes. Si l'on traite les teintures ainsi obtenues avec des chromates, des bichromates ou d'autres composés de chrome, agissant d'une manière analogue, on obtient des nuances brunes qui sont solides au foulage et à la lumière.

EXEMPLE. — On dissout 19,9 kg. d'acide picramique dans 1.000 litres d'eau chaude, additionnés d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 pour cent. Alors, on fait refroidir et diazote l'acide picramique, de la manière connue, à l'aide de 7 kg. de nitrite de soude.

Le dérivé diazoïque de l'acide picramique, qui se sépare pendant cette opération, est isolé par filtration et délayé dans une solution préparée de 21 kg. du sel sodique de l'acide métaphénylènediaminemonosulfonique et de 1.000 litres d'eau.

Le mélange résultant est agité, pendant environ vingt-quatre heures, à la température ordinaire. Ensuite on chauffe à environ 80°, on refroidit de nouveau et on filtre et presse la matière colorante séparée.

Le colorant teint la laine en nuance d'un brun-rougeâtre. En traitant ces teintures avec des solutions de bichromate de potasse, on obtient des nuances d'un brun foncé qui sont solides au foulage et résistent, d'une manière excellente, à l'action de la lumière.

287 656 — 11 avril 1899. — Vignon et Seyewetz. — Préparations de nouvelles matières colorantes obtenues par réaction des colorants à fonction acide sur les colorants à fonction basique, et leur application à la teinture, à l'impression ainsi qu'à la coloration des vernis.

287 682 — 10 avril 1899. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer.** — Procédé pour la préparation de colorants tirants sur coton.

287 722 — 11 avril 1899. — Société : dite Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production d'un colorant brun direct pour le coton.

287 570 — 6 avril 1899. — Adiassewich. — Appareil

pour distiller le pétrole et d'autres liquides analogues. 287 696 — 11 avril 1899. — Berg. — Perfectionnement dans le raffinage du pétrole brut.

268 006 — 5 avril 1889. — Jacquemin. — Certificat d'addition au brevet pris, le 19 juin 1897, pour procédé de développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles, ainsi que d'extraction et d'utilisation desdits principes aromatiques.

287 618 — 6 avril 1899. — de Meulemeester. — Procédé de fabrication d'extraits de levure destinés à l'alimentation.

287 618 — 7 avril 1899. — Colas-Pillon. — Procédé de conservation des beurres.

287 637 — 8 avril 1899. — Raison commerciale : Taumus Lederweke Haas et Srpek. — Procédé pour donner au cuir de mouton un grain d'un aspect particulièrement beau et de grande solidité et, en même temps, pour améliorer sa qualité.

287 660 — 10 avril 1899. — Scholz. — Procédé de fabrication d'une fourrure imitant le renard blanc avec des peaux de renard gris.

287 745 — 12 avril 1899. — Société Ch. Assi et E. Genès. — Wagon-réservoir pour le transport de l'acide carbonique liquide et autres fluides analogues.

287 788 — 15 avril 1899. — Société Thévenin frères, L. Seguin et Cie. — Robinet pour gaz sous fortes pressions.

287 913 — 17 avril 1899. — Aubertin et Delacroix. — Procédé de purification des eaux industrielles et des eaux d'égout.

287 934 — 18 avril 1899. — Société dite : Gesellschaft für Theer und Erdöl Industrie. — Procédé pour extraire l'acide benzoïque de l'huile de goudron de houille.

287 935 — 18 avril 1899. — Société dite : Aktien-Gesellschaft für Theer und Erdöl Industrie. — Procédé d'enrichissement de l'anthracène.

287 964 — 18 avril 1899. — Krefting. — Moyens et procédés pour extraire des plantes marines des matières utiles.

265 761 — 13 avril 1899. — de Baranoff et Hildt. — Certificat d'addition au brevet pris, le 7 avril 1897, pour production d'alcalis, de soufre, d'acide sulfureux et d'hyposulfites par le traitement combiné des sulfates alcalins et du plâtre.

286 828 — 10 avril 1899. — Dzink. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 mars 1899, pour procédé de fabrication des cyanures.

287 850 — 14 avril 1899. — Société anonyme, Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de dérivés des acides naphthols-alphyléther sulfoniques.

287 894 — 15 avril 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication d'une préparation stable et concentrée d'indigo blanc.

280 914 — 9 avril 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Certificat d'addition au brevet pris, le 27 août 1898, pour procédé pour la production de colo-



- rants substantifs orangés pour coton, au moyen de la nito-m-phénylènediamine, respectivement de la nito-m-tolnylène-diamine.
- 287 884 — 15 avril 1899. — Société de la blanchisserie de Courcelles. — Procédé de blanchiment des huiles et matières grasses, système Guilbert et Delamarre.
- 287 928 — 17 avril 1899. — Theilgeard. — Procédé de dévulcanisation du caoutchouc, gutta-percha, gomme élastiques et substances analogues.
- 287 748 — 12 avril 1899. — Belgeonne. — Procédé pour l'extraction et la saccharification complètes des céréales employées en brasserie et industries similaires.
- 287 892 — 15 avril 1899. — Dunn. — Perfectionnements dans la fabrication des poudres et extraits alimentaires.
- 287 872 — 15 avril 1899. — Schedlinsky. — Procédé de tannage.
- 288 127 — 22 avril 1899. — Pieper. — Perfectionnements dans le procédé de filtration du chlore d'après Deacon et dans les appareils employés à cet effet.
- 287 971 — 18 avril 1899. — Fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz. — Colorants trisazoïques.
- 287 981 — 19 avril 1899. — Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier. — Nouveau procédé pour la production des couleurs azoïques.
- 288 135 — 22 avril 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication d'une matière colorante bleue au noir pour coton.
- 282 320 — 15 avril 1899. — Luck et Cross. — Certificat d'addition au brevet pris, le 21 octobre 1898, pour perfectionnement apporté au traitement de la nitro-cellulose, en vue de la fabrication d'explosifs et d'autres produits.
- 287 992 — 19 avril 1899. — Brissaud. — Procédé de culture du *Saccharomyces ellipsoïdus* sur copeaux de bois et appareil pour la fermentation alcoolique basée sur cette culture.
- 286 973 — 20 avril 1899. — Malvezin. — Dispositif permettant d'éviter dans les appareils à stériliser et pasteuriser, en cas de fuite, toute contamination, dans l'appareil lui-même, du liquide stérilisé par celui qui ne l'est pas.
- 248 721 — 20 avril 1899. — Malvezin. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 juillet 1895, pour un appareil dit : pasteurisateur Franz Malvezin, à plaques et à cadres mobiles, avec ou sans filtrage et réfrigération supplémentaire.
- 288 077 — 21 avril 1899. — Fleetwood. — Dispositif pour accélérer le tannage et épuiser ou utiliser complètement le liquide de tannage une fois préparé.
- 288 108 — 22 avril 1899. — Jones et Clegg. — Perfectionnements dans le traitement des peaux et des cuirs.
- 288 163 — 23 avril 1899. — Moussy. — Genre de décoration de peaux et de cuirs.
- 288 242 — 26 avril 1899. — Piersig. — Système de fermeture hermétique des récipients employés pour la conservation et le transports de certaines matières.

- 288 220 — 25 avril 1899. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production de la 1-8-diamido-2-7-dioxynaphtaline.
- 288 308 — 28 avril 1899. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de leucobases de la série du triphénylméthane et leur transformation en matières colorantes.
- 288 314 — 28 avril 1899. — Robet. — Nouveau mode de production du caoutchouc, de la gutta-percha, etc., applicable à la coagulation de tous les latex ou suc végétaux laiteux en général.
- 286 011 — 24 avril 1899. — Leroy. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 février 1899, pour produit servant à raviver les peintures laquées et vernis : *La lustricine*.
- 288 292 — 28 avril 1899. — Robin. — Langlois. — Procédé et appareil de raffinage rapide du sucre.

## 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 particulièrement 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.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

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