

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

**Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Analyses industrielles. —
Mécanique appliquée à l'Industrie Chimique. — Electro-Chimie.**

Rédacteur en Chef : **FERDINAND JEAN**

N° 118.

TOME X.

OCTOBRE 1899

CONGRÈS DE COPENHAGUE

RÉUNION INTERNATIONALE ANNUELLE DES
CHIMISTES DE L'INDUSTRIE DES CUIRS ET PEAUX

Fondation. — But de l'association. — Son fonctionnement et ses membres.

L'association des chimistes de l'Industrie des cuirs et peaux a été fondée en 1897 par le professeur H. Procter, MM. Gordon et R. Parker et M. Alfred Seymour-Jones. Elle compte actuellement 51 membres.

Le but de cette association est d'arriver à une entente entre les chimistes des différents pays pour l'unification des méthodes à employer pour l'analyse des matières tannantes, l'analyse de tous les produits intéressants l'industrie des cuirs et peaux et la manière uniforme d'exprimer et d'interpréter les résultats analytiques. L'association étudie dans ses réunions internationales annuelles, les progrès réalisés dans l'industrie des cuirs et peaux et soumet à l'examen et à la discussion de ses membres, les études et les rapports qui lui sont présentés sur les questions portées à l'ordre du jour des réunions annuelles.

Cette association n'est pas seulement une association de chimistes, ses fondateurs ont compris qu'elle

devait être en rapport constant avec les industriels : tanneurs, fabricants d'extraits, etc, afin de tenir compte de leur desiderata ; elle admet donc comme membres extraordinaires les industriels qui veulent bien lui apporter leur concours, seulement l'association tenant essentiellement à conserver son indépendance et son caractère scientifique, les membres extraordinaires ne peuvent intervenir, par leurs votes, dans les résolutions concernant les questions scientifiques.

Pour être admis dans l'association comme membre ordinaire, il faut justifier d'avoir suivi 3 ans les cours d'une Université ou d'une Ecole Polytechnique et travaillé, pendant au moins une année, dans un laboratoire ou dans une école de tannerie.

Toutefois, le comité de l'association se réserve d'admettre comme membre ordinaire, tout savant qui, à défaut de ces titres se serait signalé par sa compétence et par des travaux importants concernant l'industrie des cuirs et peaux.

Les demandes d'admission, avec pièces justificatives à l'appui doivent être adressés au secrétaire correspondant du pays où réside le candidat, lequel les fait parvenir au comité chargé de se prononcer sur l'admission.

Le secrétaire correspondant pour la France est M. Ferdinand Jean, président du syndicat des chimis-

tes et essayeurs de France, 17, Faubourg St-Denis, Paris.

La cotisation des membres ordinaires et extraordinaires est fixée à 12 fr. par an, qui doivent être adressées franco à M. le Docteur Haenlein, trésorier, directeur de l'Ecole de tannerie à Freiberg (Saxe).

Sous les présidences de MM. Seymour-Jones, Kathreiner et Proker, l'association internationale a déjà tenu trois congrès, à Londres, Vienne et Copenhague. Le prochain congrès se tiendra à Paris en 1900.

Les membres qui ont pris part cette année au congrès de Copenhague sont : MM. le professeur Proker, de la station d'essai de Leeds (Angleterre), président de l'association ; Boegt, vice-président, directeur du laboratoire de tannerie (Copenhague) ; Ferdinand Jean, vice-président, chimiste de la station d'essai de la Halle au Cuirs (Paris) ; Dr Gordon Parker, secrétaire général Directeur du Herolds Institut (Londres) ; Dr C. Lamb, professeur de teintures (Londres) secrétaire adjoint ; M. Haenlein, trésorier, directeur de l'Ecole de tannerie de Freiberg (Saxe).

MM. Kathreim, chimiste en chef de la tannerie Doerr et Reinhart (Worms) ; Dr Paessler, directeur de la station d'essai de Freiberg (Saxe).

M. Joseph Jettmar, directeur du laboratoire de Koeniggratz (Hongrie).

M. L. Manstetten, chimiste à la tannerie Knoch et Hirschberg (Allemagne).

M. le docteur Ed. Nihoul, Professeur à l'Ecole de tannerie à Liège (Belgique).

M. Le Dr Willemz, chimiste à Anvers (Belgique).

M. Ch. Parker, directeur de la Maison Penkette Taning (Angleterre).

M. Dewez fils de la tannerie J. Dewez, a Hervé près Verviers.

M. J. Vermetten, fabricant d'extraits à Anvers (Belgique).

MM. Messer Schindt, Ed. Glund, M. Ballin et Jacob, membres de l'association des tanneurs danois, ont assisté aux séances du congrès.

Plusieurs sociétés industrielles désireuses de contribuer aux travaux de l'association internationale se sont fait inscrire comme donateurs pour des sommes importantes, par exemple : la « Centralveiven der Deutschen Leder Industrie » « Gunther Deutsche Gerber Zeitung » « Herr Kiroch Hirschberg », etc. D'autre part, deux maisons anglaises ont alloué une somme de 5000 fr. au Hérolid Institut de Londres, pour des Etudes par l'absorption des différents tanins par la peau.

Les membres français faisant partie de l'Associa-

tion internationale des chimistes de l'Industrie des cuirs et des peaux soit : MM. le professeur Muller (Nancy) ; Antonin Luc (Nancy) ; E. Roy (Paris) ; Bruel fils (Souillac) ; Ferdinand Jean (Paris).

Les deux premières séances du Congrès ont été consacrées à l'élection des membres du bureau de l'Association, à l'admission des nouveaux membres et à des questions d'ordre administratif.

Séance du 30 août 1899.

PRÉSIDENCE DE M. LE PROFESSEUR PROCTER

Discussions et propositions concernant les méthodes à la poudre de peau, pour le dosage du tannin assimilable.

M. le docteur Paessler, de l'école de Freiberg, expose les résultats des recherches qu'il a faite en vue d'étudier l'action de la filtration au papier à filtrer, sur les solutions astringentes destinées à l'analyse.

Il a employé comparativement le papier filtre Schleicher n° 602 et le papier filtre Schül n° 597. Il résulte du tableau résumant ces essais que la nature du papier filtre a une action non négligeable sur les résultats analytiques. M. le Dr Paessler a observé en effet une différence de 1,79 avec la solution d'écorce de pin ; de 2,38 0/0 avec le mimosa et avec l'extrait de queracho 3,2 0/0 et même 8 0/0, et que le filtre Scheicher fixe un peu moins de matières que le papier filtre de Schül.

M. le docteur Willemz, d'Anvers, dit qu'on peut éviter la fixation des matières tannantes par le papier à filtrer, si l'on a le soin d'imprégner les filtres avec une solution astringente, puis de les laver à l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction du tanin, par les sels de fer.

Pour préparer ces filtres M. le Dr Willemz soumet du papier à filtrer à une solution à 5 0/0 environ d'acide gallotannique, en présence d'une très petite quantité d'acide acétique et d'une trace d'un antiseptique sans action sur le tanin. Après huit jours de macération dans l'obscurité, le papier est lavé à l'eau ordinaire, puis à l'eau distillée, on le dessèche à l'abri des poussières de l'air, à la température ordinaire.

M. le Docteur Paessler rend compte des essais qu'il a faits en vue de rechercher l'influence que peut exercer la nature de la poudre de peau sur le dosage du tannin assimilable. Les résultats qu'il a observés sont consignés au tableau ci-après.

M. le docteur Paessler dit avoir obtenu de bons résultats de l'emploi d'une poudre de peau contenant 1 00/0 de papier à filtre en poudre. Cette nouvelle

matière fixante préparée spécialement par la maison Nehner et Stramky de Freiberg, conviendrait bien pour charger les filtres cloches et fournirait des solu-

tions absolument limpides. Le prix de cette poudre peau est de 25 fr. le kilog; elle s'emploie dans les cloches filtres à la dose de 7 à 8 gr. pour 0, gr 1 de tanin

Extraits de bois de chêne	Poudre de peau de Freiberg (préparée au papier-filtre).	Poudres de peau Wiennoises		
		Non lavée.	Lavée à l'eau.	Lavée à l'eau et préparée au papier-filtre.
	0/0	0/0	0/0	0/0
Substances tannantes.....	28.90	29.36	28.19	28.19
Substances non tannantes.....	9.01	8.63	9.80	9.80
Substances insolubles.....	1.58	1.58	1.58	1.58
Eau.....	60.43	60.43	60.43	60.43
	100.00	100.00	100.00	100.00

en solution avec une durée de macération de une heure.

M. *Katreimer*, chimiste en chef de la tannerie Doerr et Reinhart à Worms, dit qu'il a reçu échantillon de cette nouvelle matière fixante, mais qu'il n'a pas obtenu des résultats bien satisfaisant de son emploi.

M. le docteur *Paesler* a étudié l'influence que peuvent exercer sur le dosage du tanin par la méthode de filtration la vitesse d'écoulement des filtres et la manière dont ils sont chargés avec la poudre de peau;

les résultats qu'il a observés sont consignés dans le tableau ci-dessous.

M. *Boegt*, directeur du laboratoire de tannerie de Copenhague, rend compte d'une série d'essais comparatifs faits par la méthode de filtration à la poudre de peau et par le procédé, dit par agitation, avec la poudre de peau. Il a dosé les non-tanins par évaporation de 50 cc. de la solution épuisée par la peau. Il a observé pour le tan des écarts de 0,60 à 1,40 0/0 cc. de solution; pour le quebracho: 0,47 à 1,47, la

	Normalement chargé 10 gouttes par min. Durée: environ 2 h 1/2.	Normalement chargé 8 gouttes par min. Durée: environ 3 heures.	Normalement chargé 4 gouttes par min. Durée: environ 6 heures.	Chargé avec un grand excès, et pressé.	Très peu chargé Durée: 15 minutes.
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
Substances tannantes.....	48.59	48.49	47.90	47.89	41.56
Substances non tannantes solubles	12.02	12.12	12.71	12.82	19.05
Substances insolubles.....	24.89	24.89	24.89	24.89	24.89
Eau.....	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.60

valonée 2,17; le myrobolan 3,33; le dividivié 2 à 7 0/0. L'extrait de bois de chêne 1,48 à 2,56; l'extrait de bois de châtaignier 1,2 à 3,2, l'extrait de quebracho 2 à 3 0/0.

Ces résultats montrent que la méthode par filtration et la méthode par agitation, avec la poudre de peau, sont loin de fournir des résultats concordants, d'autant plus que les résultats signalés par M. *Boegt*

sont rapportés à 100 cc. de solution et que les écarts seraient encore plus accusés, si les résultats étaient rapportés au pour cent de tanin des matières astringentes.

M. le Dr *Paesseler* rapporte les essais qu'il a faits pour rechercher quelle influence exerce la température sur l'extraction des matières tannantes diverses, ainsi que des essais d'extraction en employant com-

parativement divers modèles d'extracteurs. D'après les résultats obtenus, M. le *dr* Paessler croit pouvoir recommander l'extraction genre Soxhlet.

M. *Ferdinand Jean* fait remarquer que dans les extracteurs genre Soxhlet l'épuisement a lieu forcément à l'ébullition et que recommander ce genre d'extracteur serait se mettre en contradiction avec les résolutions adoptées antérieurement par le congrès, qui prescrivent de commencer l'extraction à 50° c. et de ne pousser à 100° c. qu'à la fin, pour assurer la complète extraction des matières solubles.

M. le professeur *Procter* dit qu'il n'y a pas lieu de revenir sur les résolutions concernant cette question, qu'on peut faire l'extraction au soxhlet, ou dans des appareils similaires, quand il s'agit de matières tanantes ordinaires, dont le tanin n'est pas altérable à 100°, mais dans le cas des matières contenant des matières amylacées et particulièrement de la Canaigre, l'extraction doit être commencée à 50/55 et que ce n'est qu'à la fin de l'opération qu'on peut arriver à l'ébullition.

M. le docteur *Willemz* dit qu'en Allemagne l'extraction des bois, écorces, feuilles, réduits en poudre fine s'opère à l'extraction Soxhlet, ou dans des appareils similaires; mais que pour la Canaigre ou les matières tenant de l'amidon, on opère comme l'indique M. le professeur *Procter*. Les solutions doivent être faites avec une quantité de matières telles que 100 cc. de solution renferment 0,7 d'extract sec, comme l'a recommandé la deuxième réunion internationale. Pour l'analyse des extraits liquides les solutions sont portées à 50°C, puis ramenée à la température ambiante.

M. le docteur *Paessler* a étudié l'influence de la température sur les solutions d'extract de quebracho à 10° C il a trouvé 63,70 0/0 d'extract; à 15° C 65,60 0/0, à 20° C 66,20 0/0, à 25° 71, 40 0/0 et demande à la réunion de fixer la température qui devra être adoptée.

M. le président *Procter* propose d'adopter la température de 15° C et le refroidissement brusque, au lieu de laisser refroidir peu à peu à la température ambiante selon la méthode américaine. La réunion adopte ces propositions.

M. *Procter* donne connaissance de la méthode publiée récemment par le bulletin d'agriculture de Washington; dans cette méthode on préconise l'emploi de kaolin, pour la clarification des solutions astringentes destinées à la détermination de l'extract total. Comme il a été démontré que le kaolin, comme la silice et les terres siliceuses, fixent des matières

astrigentes et non des tanins, ce procédé des clarifications doit être rejeté.

M. *Procter*, propose de renvoyer l'examen de la méthode américaine au prochain congrès et de maintenir, jusqu'à nouvel ordre les résolutions adoptées dans la deuxième réunion internationale. Ces propositions sont adoptées.

Séance du 31 août 1899

PRÉSIDENCE DE M. LE PROFESSEUR PROCTER.

Discussions et propositions relatives à la méthode à la poudre de peau (suite).

M. le professeur *Procter*, président, donne la parole à M. *Ferdinand Jean*, chimiste de la station d'essais de la halle aux cuirs (Paris) par une communication sur la question à l'ordre du jour de la séance.

M. *Ferdinand Jean* fait la communication suivante :

Messieurs,

« Je pense que tous les analystes, qui ont étudié d'un peu près le procédé dit à la poudre de peau, sont édifiés sur sa valeur. Ils savent combien il comporte de causer d'erreurs et à quels résultats discordants il conduit, et cependant, ce procédé que depuis si longtemps on cherche à modifier et à perfectionner, que tout le monde critique et condamne *in petto* continue à être employé dans les laboratoires et à être enseigné, sous des formes diverses, dans les écoles de tannerie, sans doute parce qu'on n'ose pas reconnaître qu'on n'a pas de procédé plus exact, plus sûr, à lui substituer.

Les intéressantes recherches que M. le docteur *Paessler* et de M. le professeur *Boegt*, viennent de communiquer à l'association, ne peuvent que confirmer ce que nous savions au sujet de l'incertitude des procédés à la poudre de peau et nous conduire à envisager l'abandon définitif d'un procédé qui ne peut répondre aux desiderata de la chimie analytique moderne.

C'est parce j'ai depuis longtemps cette conviction, que je suis venu à ce congrès avec le projet de combattre ce procédé, si les travaux qui devaient être communiqués, sur cette question, n'étaient pas de nature à modifier son opinion.

J'estime, en effet, que nous perdons notre temps à vouloir améliorer une méthode qui, par son essence même, est réfractaire aux perfectionnements, et qu'il serait à désirer que nous portions nos efforts dans une autre voie.

Permettez-moi, messieurs, de chercher à justifier

une opinion, que je n'ai pas hésité à vous exposer, parce que je me sais dans un milieu de libre examen et de libre discussion.

M. Henri Rau, est, je crois, le premier qui, dans un long mémoire publié dans *Journal of the american chemical society* (t. IX, n° 4), ait signalé les causes d'erreurs qu'entraîne pour le dosage du tanin l'emploi de l'osséine et de la poudre de peau. Par une série d'expériences très minutieuses M. Rau a mis hors de doute la fixation des matières extractives, des pigments et de l'acide gallique, par les matières pouvant fournir de la gélatine, comme le tissu Simand, la poudre de peau.

Ainsi M. Rau a reconnu que l'osséine peut fixer 37 à 50 0/0 d'acide gallique et que par suite ces matières ne conviennent nullement pour effectuer, comme on le recommande, cependant encore, la séparation du tanin et de l'acide gallique et leur dosage par la méthode Löwenthal.

Au cours de son étude, M. H. Rau a constaté que, le procédé Löwenthal, qui est généralement employé, concurremment avec la poudre de peau ou l'osséine, lorsqu'il s'agit de doser dans une même solution du tanin et de l'acide gallique, n'est pas exempt de critiques, attendu que la décoloration du carmin d'indigo, employé comme régulateur et indicateur de l'oxydation par le permanganate de potasse, a lieu souvent avant que la totalité de l'acide astringent soit oxydée.

A l'appui de l'observation de M. Rau, concernant l'absorption de l'acide gallique par les matières aptes à fournir de la gélatine, j'ai reconnu en faisant macérer 5 grammes de poudre de peau avec une solution à 0,1 0/0 d'acide gallique cristallisé, qu'il y avait eu 42,6 0/0 d'acide gallique de fixé par la poudre de peau.

D'autres essais, qui me sont personnels, ont porté sur diverses matières capables de fixer le tanin : la soie décreusée, dont l'emploi a été l'objet d'une communication récente à l'Académie des sciences, la gélatine insolubilisée au formol, le blanc d'œuf cuit, la laine décreusée.

Les essais ont été faits avec des solutions de tanin pur à 0,1 0/0 et des solutions d'acide gallique à 0,1 0/0.

Les solutions primitives ont été titrées avec la solution d'iode, puis on a fait macérer 100 cc. de chaque solution avec 5 gr. de matière fixante ; on a filtré, puis titré dans le liquide filtré la quantité d'acide astringent restée en solution ; voici les résultats obtenus :

Avec la soie décreusée, en macération pendant 6 heures :

à t. 50° c. (tanin non fixé =	acide gallique fixé
5 gr. de soie (47,2 0/0	19,5 0/0

Même essai macération, 24 heures, dont 5 heures à 50° c.

à t. 50° c. (tanin non fixé =	acide gallique fixé
5 gr. de soie (30 0/0	20 0/0

Même essai macération 4 heures à 50 c: 39 0/0.

Même essai avec mélange à parties égales de solution tanique et gallique à 0,1 0/0 — acide gallique fixé 52,5 0/0.

Essais faits dans les mêmes conditions avec la gélatine formolisée, après 6 heures de macération = tanin non fixé 45 0/0 ; acide gallique fixé 67 0/0.

Avec la laine blanche décreusée — tanin non fixé 56 0/0, acide gallique fixé 10,6 0/0.

La fixation de fortes proportions d'acide gallique par les matières animales ; poudre de peau, osséine, soie etc., etc., est donc confirmée et conduit à conclure qu'il y a lieu de renoncer à l'emploi de cette matière pour la séparation et le dosage du tanin et de l'acide gallique.

En dehors de cette fixation de non tanins astringents, qui est le vice capital du procédé, considéré comme mode de séparation du tanin et de l'acide gallique, et contre lequel je ne vois pas de remède, il y a lieu d'insister sur un autre inconvénient ; soit qu'on ait recours à la méthode par agitation ou à la méthode des filtres, c'est la nécessité de tenir compte de la solubilité de la matière animale pendant la macération ou la filtration.

Comme cette solubilisation varie sous l'influence du temps, de la température, de l'acidité des matières mises en expérience et de l'état physique et chimique de la matière fixante employée, il n'est guère possible d'établir avec certitude une correction de solubilité.

Permettez-moi de vous citer quelques essais qui justifient ces critiques.

J'ai fait macérer 5 gr. de poudre de peau, provenant de la station d'essais de Vienne, dans 100 cc. d'eau distillée, pendant 2 heures à la température de 22° c. On a filtré, évaporé 50 cc. du filtratum, séché le résidu à 100° c. on a trouvé pour 5 gr. de peau et 100 cc : 0,122 de matières fixes dissoutes, soit pour 1 gr. de peau et 100 cc. d'eau distillée : 0,024.

Si je fais le même essai, toutes choses égales d'ailleurs, mais en employant de l'eau distillée additionnée d'une quantité d'acide acétique correspondante à

l'acidité moyenne qu'aurait une solution astringente à la dilution convenable pour l'essai par la peau, je trouve que la correction s'élève à 0,280 pour 100 cc., soit à 0,056 par gramme de peau. L'acidité exerce donc une action sur la solubilisation de la matière animale et il semble impossible d'en fixer l'importance.

Dans un autre essai, où je n'ai fait varier qu'un seul facteur, la quantité de peau. Mise en macération, j'ai employé 5 gr. d'extrait de sapin dans 500 cc. d'eau distillée et 100 cc. de cette substance ont été macérés pendant 7 heures à 22° C. avec 3, 4, 5 et 6 gr. de poudre de peau.

On a filtré et déterminé l'extrait sec, c'est-à-dire le non-fixable par la peau, en évaporant 50 cc. de chaque solution; d'autre part, on a déterminé la totalité de la matière fixe dans 50 cc. de la solution primitive; en retranchant de l'extrait brut le non-fixable, on a trouvé, sans faire de correction afférente, à la solubilisation dans l'eau distillée :

Pour 3 gr. de peau, 12,4 0/0 de mat. fix. par la peau

» 4	»	17,2	»
» 5	»	15,1	»

Si l'on applique à ces résultats la correction de 0,024 pour tenir compte de la solubilisation, on arrive alors au résultat suivant :

Avec 3 gr. de peau, 19,7 0/0 de matière fixable.

» 4	»	26,9	»
» 5	»	27,0	»
» 6	»	22,0	»

et il est évident que si l'on appliquait la correction indiquée pour l'eau distillée acidulée, ces résultats seraient encore modifiés d'une façon très importante.

A toutes ces causes d'erreurs, que comporte l'emploi de la poudre de peau et des matières similaires, que vous avez été certainement amenés à constater dans vos opérations de laboratoire, il faut ajouter que la poudre de peau agit encore physiquement sur les solutions astringentes, comme matière inerte pulvérulente en retenant non-seulement des acides astringents mais aussi des non-tanins, comme le font d'autres matières inertes en poudre telles que le kaolin, la silice, les terres siliceuses, la cellulose en pâte.

On pourrait s'étonner à bon droit, qu'une méthode qui comporte de telles causes d'erreurs, soit employée depuis si longtemps pour déterminer le titre de matières tanantes, si on ne faisait pas ressortir les objections qui ont été faites aux critiques dont cette méthode a été l'objet, et les considérations d'ordres

divers qui semblent justifier la faveur dont jouit cette méthode, surtout au point de vue des principaux intéressés, c'est-à-dire des fabricants d'extraits et des fournisseurs de matières tanantes.

J'aborde une question très délicate, parce qu'elle touche à des intérêts qui peuvent paraître en opposition : ceux des fabricants d'extraits et ceux de la tannerie ; je dis qui peut paraître en opposition, parce que j'espère démontrer que les intérêts sont les mêmes pour ces industries.

Aux critiques dont la méthode à la poudre de peau a été l'objet, en ce qui concerne l'absorption des non-tanins, on a objecté que dans l'opération du tannage le tanin n'est pas seul fixé par la peau, que par l'intermédiaire du tanin des matières extractives, c'est-à-dire une certaine quantité de non-tanins, nécessaires à la formation des cuirs, se combinent à la peau et qu'il est juste de tenir compte dans l'essai des extraits et des matières tanifères, de ces matières assimilables par la peau, puisqu'il est démontré qu'elles contribuent au tannage et que le tanin seul peut ne produire que de mauvais cuirs.

Ces raisons ne seraient pas sans valeur, s'il était démontré que la peau en poudre (ou le tissu osseux de Simand) agit sur une solution tanifère comme le fait la peau en tripes dans les fosses, mais tout prouve qu'il est loin d'en être ainsi.

D'abord, la peau plongée dans un jus tanique agit comme une membrane dans l'épaisseur de laquelle se passent des phénomènes d'endosmose et d'exosmose, qui ne peuvent se produire avec une matière pulvérulente, comme la poudre de peau, de sorte que la peau en tripes est apte à faire une sélection entre les matières dissoutes et peut assimiler certaines matières de préférence à d'autres.

La peau en poudre agit, au contraire, non seulement comme matière assimilante, mais aussi à la façon des matières inertes pulvérulentes sur les matières en solution, pour retenir physiquement des non-tanins, alors que la peau en tripes ne peut exercer d'action analogue sur les jus taniques.

D'autre part, il faut considérer que dans la pratique du tannage, le poids de peau en présence est de beaucoup supérieur à celui du tanin contenu dans les jus, tandis que pour l'essai par la poudre de peau, on fait agir, au contraire, un très grand excès de matière animale, dont la structure anatomique est détruite par la pulvérisation; il n'est donc pas surprenant que dans ces conditions il y ait une fixation anormale de non-tanins. On sait du reste que dans les jus de tannerie épuisés de leur tanin par l'action des peaux, les ma-

tières colorantes et extractives, l'acide gallique, les sels minéraux s'accumulent et qu'ils présentent une assez forte coloration, alors que si l'on agite, ou filtre, une solution d'extrait, avec de la poudre de peau, le liquide traité est presque entièrement décoloré.

La différence d'action de la poudre de peau et de la peau ayant conservé sa structure anatomique peut être mise en évidence par le résultat des deux expériences suivantes : j'ai fait macérer dans des conditions égales, d'une part 5 gr. de poudre de peau viennoise, et d'autre part, 5 gr. de vermicelle de peau de lapin convenablement épuré, avec une solution d'extrait de châtaignier, et j'ai déterminé les non tanins par évaporation de volumes égaux de la solution épuisée par la peau.

Voici les résultats obtenus dans deux essais :

Avec la poudre de peau :

	n° 1	n° 2
Matières fixées par la peau .	22,50 0/0	23,2 0/0
Non tanins	8,04	8,8

Avec le vermicelle de peau de lapin :

Matières fixées par la peau .	19,00 0/0	19,20 0/0
Non tanins	11,60	12,80

Ces résultats montrent bien que les tissus, dont la structure anatomique a été détruite mécaniquement, n'agissent pas sur les solutions astringentes d'une façon semblable à celle de la peau, sous sa forme de membrane.

Sous le bénéfice des observations que je viens de vous soumettre, je me crois autorisé à conclure que les procédés à la poudre de peau, inexacts en tant que procédés de séparation et de dosage du tanin et de l'acide gallique, sont encore inefficaces pour la détermination du tanin à des matières fixables par la peau, puisque les résultats qu'ils fournissent ne sont pas comparables à ceux qu'on obtiendra pratiquement dans la tannerie.

Avec ces procédés, on est arrivé à attribuer aux diverses matières tanifères, surtout aux extraits, une valeur marchande fictive, qui ne peut conduire la tannerie qu'à de graves mécomptes.

Dans une tannerie conduite d'une façon scientifique, on devrait pouvoir se rendre compte mathématiquement de la quantité de tanin mise en œuvre sous forme de bois, d'écorce, extraits et de la quantité de tanin sortie de l'usine sous forme de cuir, de façon à établir à fin d'exercice, la balance des entrées et des sorties. J'ignore si ce contrôle se pratique dans beaucoup de tanneries, mais je sais qu'une importante société de tannage en Russie, qui avait imposé ce genre

de contrôle à son directeur, put constater un déficit considérable en matières tannantes sur les quantités mises en œuvre (et je suis convaincu que toutes les tanneries qui ont tenté ce contrôle n'ont pu que constater le même résultat), sans pouvoir l'expliquer, même en faisant la plus large part aux pertes de tanins qui peuvent provenir des fermentations et du développement des champignons dans les cuves. On comprend que dans ces conditions, les tanneurs soient incités à incriminer les extraits et que beaucoup reviennent à l'emploi des matières tanifères naturelles et se préoccupent de faire les installations nécessaires pour préparer, dans la tannerie même, les jus forts qui leur sont indispensables.

Il y a là une tendance nouvelle qu'il était bon, ce semble, de signaler à l'attention des fabricants d'extraits, car s'ils veulent bien y réfléchir, ils reconnaîtront qu'il serait bien préférable, pour l'avenir de leurs intérêts, de pouvoir offrir à la tannerie des extraits à titre réel plutôt que d'offrir des produits à titres élevés, mais fictifs, qui ne peuvent conduire qu'à des mécomptes industriels ; c'est pourquoi j'ai cru pouvoir dire au début de ma communication que les tanneries et les fabricants d'extraits ont les mêmes intérêts sur cette question.

Loin de moi, messieurs, l'idée d'admettre que dans l'évaluation des matières taniférées il ne faille tenir compte que de la teneur exacte en tanin et en acides astringents analogue à l'acide gallique, je considère au contraire comme très important, au point de vue de la tannerie, qu'on puisse se rendre compte par des essais comparatifs de la quantité de matières réellement fixables par la peau, que peuvent fournir les extraits divers ; mais j'estime que pour cette détermination, on devrait renoncer à l'emploi de la poudre de peau et la remplacer par des feuilles très minces de parchemin animal ; on aurait, dans ces conditions, des résultats se rapprochant beaucoup plus de ceux qu'on obtiendra dans la pratique industrielle, qu'en se basant sur l'emploi de la poudre de peau ou du tissu Simand, dont l'action n'est nullement comparable à celle que la peau en tripes peut exercer sur les jus astringents au cours du tannage.

Si j'ai dû, messieurs, vous faire partager ma manière de voir, en ce qui concerne le procédé à la poudre de peau et la nécessité de porter nos études sur un procédé autre, permettant d'effectuer exactement la séparation et le dosage du tanin et de l'acide gallique, il me reste à vous demander de bien vouloir étudier expérimentalement un procédé que je pratique depuis fort longtemps, que j'enseigne à mes

élèves, que j'ai indiqué à MM. de Blonay et Patry, chimistes à Genève, qui s'en sont servi pour leurs études sur les écorces de chêne, et à plusieurs confrères, qui continuent à l'employer et s'en déclarent satisfaits.

Ce procédé, qui me paraît mériter de fixer votre attention est le procédé de titrage au moyen de la solution d'iode, que j'ai modifié, en ces derniers temps, pour l'approprier au dosage de l'acide gallique.

Je m'estimerai heureux, si l'occasion du Congrès me donnait le moyen de faire devant vous, Messieurs, la démonstration pratique de ce procédé, des tours de main qu'il comporte, de façon à ce que de retour dans vos laboratoires vous puissiez l'étudier et vous édifier sur sa valeur. Si vous acceptez la proposition que j'ai l'honneur de vous faire, je prierai M. le professeur Procter de bien vouloir adresser à nos collègues, qui seront disposés à faire cette étude, des échantillons divers de bois, écorces, extraits, qu'ils analyseront dans leurs laboratoires respectifs, les résultats obtenus, par cette méthode, seront adressés au secrétaire général de l'association, en sorte qu'on pourra se rendre compte de la valeur de la méthode et se prononcer en toute connaissance, à la réunion qui aura lieu en 1900.

Je crois inutile, Messieurs d'insister sur l'importance de la question ; le jour où nous serons en possession d'un procédé permettant le dosage du tanin et de l'acide gallique, avec la précision qu'exige la science moderne, nous aurons réalisé un réel progrès, qui aura sa répercussion sur une foule d'autres questions qui sont encore à étudier.

La réunion applaudit à la proposition de M. Ferdinand-Jean et décide que la démonstration pratique du procédé qu'il propose aura lieu le lendemain à l'issue de la séance de l'après-midi.

M. F. Jean remercie les membres du Congrès pour l'accueil fait à sa proposition et dit que grâce à l'extrême obligeance de M. Boegt, qui veut bien mettre son laboratoire à sa disposition, il sera en mesure de faire la démonstration pratique de son procédé, conformément à la demande de M. le président Procter.

Ferdinand JEAN.

M. Ferdinand Jean rédige pour l'association internationale des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux, une note détaillée sur le dosage du tanin et de l'acide gallique, cette note sera publiée dans la *Revue de Chimie industrielle* et fera suite à l'article tannage et collage du mout.

LE CYANURE DE POTASSIUM

SES PROPRIÉTÉS — SA FABRICATION — SES USAGES

B

NOUVEAUX PROCÉDÉS

Si, aux nombreuses imperfections des anciens procédés de fabrication du cyanure de potassium, on ajoute la demande toujours croissante de ce produit, on voit l'intérêt que présente la découverte d'un procédé de production répondant à toutes les exigences de cette industrie. Actuellement, le problème n'est pas résolu et le procédé idéal n'est pas encore trouvé. Néanmoins les nombreuses recherches faites à ce sujet et les procédés fonctionnant actuellement marquent un immense pas vers le but cherché et permettent d'en espérer la réalisation dans un avenir prochain.

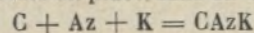
On peut diviser ainsi l'étude de ces nouveaux procédés de fabrications.

- a Procédés synthétiques ou directs ;
- b Extraction des composés cyanés de l'industrie du gaz ;
- c Procédés indirects passant par les sulfocyanures ;
- d Procédés spéciaux.

a. — Procédés synthétiques ou directs

Nous donnerons le nom général de « procédés synthétiques ou directs » aux procédés dont le principe consiste à unir directement, par le moyen d'une énergie quelconque, les trois corps composant le cyanure de potassium : le charbon, l'azote et le potassium, ces trois corps pouvant être soit à l'état libre, soit à l'état de combinaison comme l'oxyde de carbone, l'ammoniaque, le carbonate de potasse, etc.

La première idée de ces principes remonte déjà au commencement de ce siècle ; elle est due à Clark en 1837 et lui fut révélée par la découverte d'efflorescences de cyanure de potassium qu'il fit sur quelques hauts-fourneaux. Un peu plus tard, en 1843, Redtenbacher fit des observations analogues, mais ces deux auteurs ne donnèrent pas de suite à ces découvertes. En 1839 Lewis Thompson obtint du cyanure par l'action de la chaleur sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon placé dans un courant d'air.



La théorie sur ce procédé fut assez longtemps discutée, et tandis que les uns admettaient la formation du cyanure grâce à l'azote de l'air les autres au-

contraire, pensaient que la totalité du cyanure formé était dû à l'action de l'azote chimiquement combiné à la houille. Ce fut Riecher qui trancha la question en démontrant que le cyanure se formait en l'absence de toute source d'azote autre que l'air atmosphérique ; il indiqua en outre l'action de la température. Bunsen et Playfair arrivèrent au même résultat mais ils remarquèrent que l'absorption de l'azote se fait d'autant mieux que la température est égale ou supérieure à celle de la réduction du potassium.

Telles sont les premières idées relatives à la production synthétique des cyanures de potassium ; bien des perfectionnements ont été apportés aux procédés imaginés et cependant nous n'avons pas connaissance qu'aucun de ces procédés ait vécu. Les inconvénients résidant surtout dans l'emploi de hautes températures, dans l'usure des appareils, dans les pertes en matières premières et dans le mauvais rendement (ne dépassant pas, dans les meilleures conditions 4 0/0) (1), n'ont pas permis à ces modes opératoires d'avoir un succès industriel. Cependant, comme en cette matière le dernier mot n'est pas encore dit, et que peut-être le jour n'est pas loin où l'on aura recours à ces procédés, nous indiquerons les dernières idées émises à ce sujet.

Procédé Bunsen. — Ce procédé qui date de 1845 repose sur la découverte des efflorescences du cyanure de potassium faite sur diverses parties des hauts-fourneaux. Pensant avec quelque raison que la formation du cyanure de potassium provenait de l'action de l'air à haute température sur le mélange de charbon et des sels alcalins provenant des fondants. Bunsen imagina un haut-fourneau spécialement destiné à la production du cyanure de potassium. Ce fourneau de forme analogue aux hauts-fourneaux ordinaires est rempli de couches latérales et successives de potasse et de charbon ; au moyen d'un puissant ventilateur on fait arriver un énergique courant d'air ; quant à la température, elle est obtenue par la combustion d'une partie du charbon. Dans ces conditions spéciales de marche, il se forme du cyanure de potassium qui coule à la partie inférieure dans un récipient spécial. Le produit ainsi obtenu n'est pas pur, il contient du charbon, des sels alcalins et d'autres sels minéraux provenant des cendres du combustible. De nombreux inconvénients sont inhérents à ce mode opératoire : nous avons déjà parlé de l'impureté du produit obtenu, et l'on sait qu'il est onéreux de purifier le cyanure de potassium ; nous

signalerons en outre les pertes par volatilisation inévitables dans ce procédé, de plus nous ferons remarquer combien la conduite d'une telle opération doit être délicate surtout en ce qui concerne la température à obtenir et la quantité d'air à envoyer, enfin le rendement plus ou moins défectueux en font un procédé complètement abandonné et nous ne sachons pas qu'il existe encore actuellement une industrie exploitant le procédé Bunsen.

Procédé Possoz et Boissière. — Ce procédé est analogue au précédent quant au principe, le mode opératoire seul diffère en ce que la forme et la nature des appareils permettent d'être plus maître de la réaction. Malheureusement ce procédé n'a pas mieux réussi que celui de M. Bunsen et les deux usines qui l'exploitaient l'une à Grenelle (Paris) et l'autre en Angleterre n'ont pas pu, après des efforts inouïs et une lutte de plusieurs années, résister à la concurrence et réussir à préparer avantageusement du cyanure de potassium. Les inconvénients sont du même ordre que précédemment, nous leur ajouterons le prix élevé du produit obtenu, conséquence naturelle de mauvais rendements.

Procédé de Lambilly. — Dans le même ordre d'idées, nous citerons le récent procédé de M. de Lambilly de Nantes. (Brevet allemand L. 6377, 14 novembre 1890, 14 mars 1892). Ce procédé a surtout pour but de préparer les cyanures alcalins et alcalino-terreux au moyen d'un mélange d'azote extrait de l'air atmosphérique et de gaz d'éclairage auquel on a enlevé la plus grande partie de son hydrogène. Ces gaz sont ensuite dirigés sur un mélange de chaux et de l'oxyde dont on veut le cyanure ; ce mélange étant maintenu à une température convenable.

Les points caractéristiques de ce nouveau procédé sont les suivants :

L'extraction de l'azote de l'air atmosphérique s'obtient en faisant passer celui-ci sur du cuivre chauffé au rouge, l'oxyde de cuivre ainsi obtenu sert pour déshydrogéner le gaz d'éclairage. Le cuivre est ainsi régénéré et peut servir de nouveau à l'extraction de l'azote de l'air. Les alcalis ou terres alcalines s'obtiennent à l'état anhydres en les caustifiant puis en les chauffant dans des appareils à vide. Voici du reste comment l'on opère généralement. Pour caustifier l'alcali ou la terre alcaline dont on veut le cyanure on se sert du carbonate de potasse ou de baryum. Pour obtenir avec ces composés des mélanges qui restent poreux à la température de la fusion, on ajoute pour chaque équivalent du carbonate employé,

1. M. J. Couroy. — « The journal of the Society of Chemical Industrie », janvier 1896.

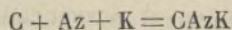
20 kgr. de charbon et autant de chaux vive. Le tout est malaxé en poudre sèche, introduit dans des cylindres horizontaux reliés à une pompe à vide et chauffé sous une dépression aussi grande que possible. Dans ces conditions, le carbonate se caustifie, l'acide carbonique dégagé par la dissociation se réduit, au contact du charbon, en oxyde de carbone qu'on recueille et qui sert au chauffage des appareils.

C'est sur ce mélange caustifié chauffé à une température voisine du rouge blanc, que l'on envoie le mélange d'azote et de gaz d'éclairage déshydrogéné sous une pression de 10 à 15 centimètres de mercure.

Le gaz qui s'échappe de l'appareil à réaction contient surtout de l'hydrogène et un peu d'oxyde de carbone. Pour activer la réaction, on peut ajouter au mélange caustique de la grenaille métallique : fer, nickel ou cobalt facile à séparer ensuite. Ces métaux jouent le rôle de conducteurs de la chaleur, ils transmettent par contact, la chaleur des parois aux particules de ce mélange caustique qui lui est peu conducteur.

Procédé Castner. — (Brevet français 239.643, juin-novembre 1894).

Ce procédé est basé sur la réaction synthétique générale.



Voici comment on opère : on chauffe du charbon dans une cornue, puis on fait arriver un courant d'azote par la partie inférieure et du sodium ou du potassium par la partie supérieure. La cornue est verticale, elle est montée sur un fourneau et possède un tuyau d'entrée muni d'un entonnoir pour le sodium, un tuyau d'arrivée pour l'azote, un tuyau d'échappement de gaz et enfin une ouverture de fond que l'on bouche au moyen d'un fragment de cyanure de potassium ou de sodium ; cette ouverture de fond a la forme d'un S.

Procédé Mac Donnel Mackey. — (Brevet allemand, 87.366, novembre 1894).

Le principe de ce procédé est analogue à celui de M. Bunsen décrit précédemment ; comme ce dernier, il consiste à obtenir du cyanure de potassium par une réaction analogue à celle qui doit se passer dans les hauts-fourneaux. L'appareil décrit par l'auteur consiste en un four vertical, à cuve, d'assez grandes dimensions et pourvu d'ouvertures latérales où s'engagent les tuyères d'une soufflerie. Plusieurs de ces tuyères sont situées à la moitié environ de la hauteur de l'appareil ; une seconde couronne semblable se trouve au-dessous de la précédente, au huitième environ de la hauteur du four.

On charge par la gueule du four un mélange de charbon, de chaux et d'alcali ou de sel alcalin. Sous l'action de la chaleur et du courant d'air venant de la soufflerie, il se produit du cyanure alcalin qui, lorsqu'il traverse la zone de chauffage forcé est volatilisé ; il est ensuite aspiré par une machine appropriée et recueillie convenablement.

Ce procédé, bien que marquant un perfectionnement dans la fabrication du cyanure de potassium basée sur des principes analogues ne paraît pas avoir eu plus d'existence industrielle que son congénère de M. Bunsen.

Nous mentionnerons dans cette catégorie des procédés synthétiques et surtout au point de vue de son originalité le *procédé de Hornig*. — (Brevet allemand, H 15.467, avril 1894-février 1895). Voici d'après le *Moniteur Quesneville*, la description de ce procédé.

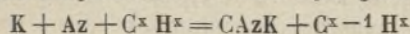
« Objet du brevet. — Procédé de préparation des cyanures des métaux alcalins ou alcalins-terreux consistant à faire agir la vapeur de ces métaux produite par un générateur séparé, sur du carbone en présence d'azote ou sur des composés carbonés et azotés.

Description. — Notre procédé a pour objet la préparation des cyanures alcalins ou alcalins-terreux purs. Il consiste à mettre les vapeurs de ces métaux en présence de charbon très divisé ou de combinaisons carbonées ou azotées volatiles en proportion et à température convenables. Ce procédé est combiné directement avec la production électrolytique des métaux alcalins dont les vapeurs sortant du four électrique, sont envoyées par exemple au moyen d'un courant de vapeur d'eau (?) dans une enceinte fortement chauffée et où elles rencontrent en proportions convenables les substances azotées et carbonisées nécessaires à sa transformation en cyanure. Le carbone est fourni par exemple sous forme de gaz carbonique, d'oxyde de carbone, d'un hydrocarbure et même de charbon de bois très divisé ; l'azote sous forme d'ammoniaque ou d'azote atmosphérique.

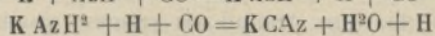
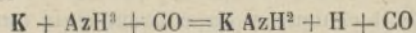
Le cyanure formé s'écoule aussitôt dans un récipient où il est soustrait ainsi à toute réaction ultérieure.

Il n'est pas indispensable que le métal alcalin soit obtenu par réduction électrique, on peut le produire par l'un des procédés et dispositifs d'appareils connus.

La réaction peut s'écrire d'une façon générale.



ou si l'on opère avec l'ammoniaque et l'oxyde de carbone.



Tel est l'exposé de ce procédé, comme on peut facilement s'en rendre compte, sa technique doit être difficile surtout en ce qui concerne la production des vapeurs des métaux alcalins, aussi nous doutons qu'il ait été monté industriellement. Néanmoins, il est intéressant en son originalité et fait bien ressortir l'importance de cette question en montrant jusqu'à quel point les recherches ont été poussées pour la découverte d'un procédé de fabrication des cyanures.

Procédé Schneider. — Un des derniers procédés entrant également dans cette classe, utilise comme principe une idée déjà émise dans la partie du travail se rapportant à l'étude des procédés anciens : l'emploi d'alliage des métaux alcalins et des métaux lourds, le plomb par exemple. C'est le procédé Schneider (Brevet allemand, 9.775, juin 1894-septembre 1895). Ce procédé de fabrication a pour but de préparer les cyanures alcalins par l'action des substances azotées et carbonées sur des métaux alcalins, ceux-ci étant employés à l'état d'alliages avec différents métaux lourds : le plomb, le zinc, l'étain ; le contact intime des substances étant produit par l'injection des matières carbonées ou azotées dans l'alliage fondu.

Les différents avantages que nous ferons ressortir de l'emploi de ce procédé consiste dans un meilleur rendement en raison du poids spécifique de ces alliages, de leur moindre tendance à l'oxydation et dans le maniement plus commode de ces alliages que des métaux alcalins à l'état libre. L'auteur recommande d'effectuer un mélange intime de l'alliage et des gaz carbonés et azotés car si l'on se contente d'envoyer uniquement ces gaz à la surface de l'alliage, le cyanure formé recouvre bientôt la couche d'alliage et la réaction s'arrête. On peut, pour obvier à cet inconvénient, employer un appareil à agitateur qui renouvelle les surfaces, ou ce qui est préférable, injecter les gaz dans l'alliage fondu, on augmente de la sorte la surface de contact et l'absorption est beaucoup plus rapide.

Voici un exemple du mode opératoire donné par auteur et s'appliquant à la production du cyanure de sodium au moyen de l'acétylène.

Dans un creuset de fer ayant 80 cm. de hauteur sur 35 cm. environ de diamètre, au fond un alliage de plomb et de sodium à 10 0/0 de ce métal sous une couche de cyanure de sodium tout formé. Dans la

masse chauffée au rouge faible, on comprime un mélange d'acétylène et d'un excès d'ammoniaque ; le cyanure produit se rassemble peu à peu à la surface de l'alliage qui s'appauvrit peu à peu et laisse finalement du plomb presque exempt de sodium.

Procédé Petschow. — (Brevet allemand, 8571, décembre 1896-mars 1897).

Ce procédé qui est semblable au précédent pour ce qui se rapporte à l'injection des gaz azotés et du charbon dans la masse alcaline consiste à envoyer dans une masse d'alcali fondu, additionnée ou non de cyanure, un courant de gaz azoté accompagné ou non d'ammoniaque et entraînant une certaine proportion de charbon pulvérisé ou d'un hydrocarbure.

Le bain d'alcali pouvant renfermer une certaine proportion de cyanure tout formé, cela pour en élever la température est contenu dans un grand creuset à couvercle percé d'une ouverture. Par celle-ci pénètre un tuyau abducteur par où l'on injecte dans le bain de l'azote mélangé d'un hydrocarbure et pouvant entraîner éventuellement du charbon pulvérisé. Un excès de charbon ou de gaz hydrocarboné peut diminuer le rendement obtenu ; au contraire un excès d'azote mélangé ou non d'ammoniaque agit favorablement.

La nature du milieu est souvent chose importante dans ces réactions ; il faut en effet que le mélange des différentes matières premières soit aussi parfait que possible pour assurer un rendement favorable et diminuer les pertes ; il convient donc dans la plupart des cas de préparer ce milieu de la façon la plus utile à la fabrication. Nous signalerons parmi ces procédés recommandés pour cet usage, le procédé suivant :

(Brevet 266.520, mai 1896-avril 1897). Ce procédé est un des plus récents et paraît répondre à tous les desiderata. Voici du reste le mode opératoire décrit par ce brevet. On pulvérise finement le charbon en ajoutant au besoin de l'eau ; le carbonate de potasse est également broyé aussi finement que possible. On procède ensuite au mélange dans les proportions suivantes.

Charbon.	30 — 35 0/0
Carbonate de potasse	70 — 75 0/0
Eau	10 — 20 0/0

Lorsque le mélange est parfait, la poudre obtenue encore humide est étendue et comprimée en couche peu épaisse sur une surface métallique susceptible d'être chauffée.

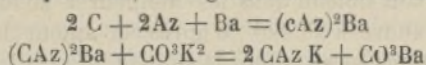
Après dessiccation, on obtient une masse très ho-

mogène et perméable au gaz, qui sert alors pour produire le cyanure de potassium.

Tels sont les principaux procédés de production de cyanure de potassium par voie synthétique ou directe, les matières premières employées n'étant que les corps qui le constitue : le charbon, l'azote et un alcali. Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, peu de ces procédés ont eu une existence industrielle de quelque durée, et malgré de nombreux perfectionnements apportés tous, sauf peut-être celui de M. de Lambilly, sont aujourd'hui complètement abandonnés. Parmi tous ces perfectionnements, celui qui paraît être le meilleur est dû à MM. Marguerite et Sourdeval (Compte-Rendus, tome L, pages 1100 — 1860). Comme on le voit, il n'est pas récent, et cependant il est un de ceux qui fournit d'après ses auteurs les meilleurs résultats.

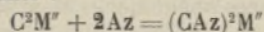
Ce procédé est basé sur la substitution de la baryte à la potasse dans la production du cyanure. A cette substitution, on trouve les avantages suivants : la baryte, tout en étant moins cher que la potasse, possède de plus la propriété d'être infusible même à des températures très élevées. Le bénéfice de ce second avantage est de suite considérable, car il permet d'opérer la réaction à une température beaucoup plus basse, ce qui économise dans une large proportion l'usure des appareils. On peut alors, dans ce cas se servir avec bénéfice d'appareils en terre réfractaire dont la résistance est suffisante pour permettre de les employer plusieurs fois.

Le mode opératoire décrit par les auteurs est le suivant : on mélange le carbonate de baryte avec 20 ou 30 fois son volume de goudron, charbon de bois, coke etc., et l'on porte le tout à une température élevée dans un courant d'azote ; il se forme dans ses conditions et très facilement du cyanure de baryum. On le transforme en cyanure alcalin par double décomposition, en régénérant le sel de baryum.



Emploi des carbures métalliques.

L'emploi des carbures métalliques a été également préconisé dans ces dernières années en se basant sur ce fait que ces carbures peuvent donner par combinaison avec l'azote, des cyanures d'après la réaction générale suivante :



Voici quelques procédés basés sur cette réaction.

Si on fait passer sur du carbure de calcium ou de baryum un courant d'azote ou d'ammoniaque à la

température du rouge, le carbure est totalement transformé en cyanure (Brevet anglais, 1.022, janvier 1896). Le rendement paraît plus élevé lorsqu'on mélange le carbure alcalino-terreux avec du carbonate alcalin ; dans ces conditions, il doit se faire selon toute vraisemblance du carbure alcalin. Ce procédé peut être d'un emploi commode, mais nous ferons remarquer qu'indépendamment des inconvénients cités plus haut et se rattachant au principe même de ces procédés synthétiques, il existe en plus ceux qui proviennent des carbures mis en réaction.

Le brevet allemand 20.334, février 1897-septembre 1897, exploite les mêmes réactions, mais avec cette remarque que la transformation a lieu intégralement et au-dessous de 1000° si l'on opère avec du gaz azoté pur et sec, ce qui complique d'après nous la solution industrielle. La réaction commencerait même à 438° d'après l'auteur de ce brevet.

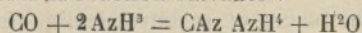
Enfin le dernier renseignement que nous possédons à ce sujet nous est fourni par le brevet américain 605.694, juin 1898, qui consiste à comprimer de l'azote dans un mélange de sulfure alcalin et de carbure métallique, de préférence le carbure de fer. Le sulfure se transforme en cyanure correspondant plus ou moins mélangé de sulfocyanure et de ferrocyanure suivant la proportion de la charge et les conditions de la réaction. Indépendamment du manque de renseignements relatifs à ces proportions et à ces conditions de marche, nous ferons remarquer que le problème paraît plutôt être compliqué que simplifié. Le produit obtenu étant un mélange de cyanure, ferrocyanure et sulfocyanure alcalin, il doit être très onéreux d'obtenir une purification complète du cyanure obtenu et l'auteur de ce brevet se garde bien d'indiquer ce qu'il conviendrait de faire en pareil cas.

Emploi de l'ammoniaque dans les procédés synthétiques.

Un grand perfectionnement dans la technique des procédés synthétiques de production du cyanure de potassium réside dans l'emploi de l'ammoniaque comme matière première azotée. Parmi les auteurs qui s'occupèrent de la question, nous citerons Scheele, Clouet, Langlois, Kuhlmann, Weitzen, etc., qui obtinrent des composés cyanogénés par l'action de l'ammoniaque sur du charbon.

Scheele employait à cet effet un mélange formé de chlorhydrate d'ammoniaque, de carbonate de potasse et de charbon ; ce mélange porté à température convenable donnait naissance à des composés cyanogénés.

Clouet et Langlois obtinrent des résultats analogues en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et d'ammoniaque sur du charbon au rouge, ils obtenaient selon toute probabilité du cyanure d'ammonium d'après la réaction suivante :



Le charbon n'entrant pas en réaction n'a dans ce cas qu'une action de présence. Aussi peut-on facilement s'en passer à condition de faire intervenir un agent quelconque remplissant le même rôle, telle par exemple la mousse de platine employée par Kuhlmann et Weiltzen.

Les travaux de ces auteurs n'étant simplement que des essais de laboratoires, il arriva souvent que les résultats ne furent pas analogues et les auteurs furent bien des fois en contradiction. Cependant l'emploi de semblables procédés paraît très justifiable surtout si l'on remarque que le gaz ammoniac contient les $\frac{14}{17}$ de son poids d'azote et que sa valeur industrielle est très peu élevée. La pratique seule devait donc permettre d'établir une opinion définitive sur la valeur industrielle de l'emploi de l'ammoniaque dans les procédés directs de fabrication de cyanure de potassium.

Actuellement, et d'après les nombreux essais exécutés, on peut affirmer que cet emploi de l'ammoniaque ne donne pas d'une façon générale toutes les satisfactions désirables et que de nombreux inconvénients sont inhérents à ce procédé de fabrication : la grande volatilité du gaz ammoniac en première ligne.

Cependant comme de nombreux procédés ont été imaginés et qu'à ce point de vue le dernier mot n'est pas encore dit, nous mentionnerons les idées les plus récentes émises à ce sujet.

C'est d'abord le procédé de M. Beibly (Brevet français 219.156 — février — mai 1892) qui à vrai dire ne constitue pas un progrès sur les procédés connus à cette époque. Ce procédé consiste à faire passer un courant de gaz ammoniac sur ou à travers un mélange fondu liquide d'alcali, de cyanure alcalin et de charbon finement pulvérisé dans un appareil approprié.

Les proportions indiqués par l'auteur sont les suivantes :

Charbon pulvérisé 20-25 0/0

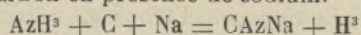
Cyanure de potassium 20 0/0

Carbonate de potasse 55-60 0/0

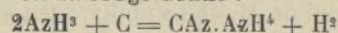
Ce mélange fond assez bas ce qui ne détériore pas les récipients en fer dans lesquels se fait la réaction. Le prix de revient du produit obtenu doit être fort

élevé en raison du cyanure ajouté aux autres produits et qui représente le $\frac{1}{5}$ de la masse totale.

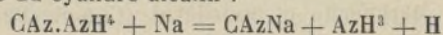
M. Castner (Brevet français 239644 juin-novembre 1894) produit également des cyanures par un procédé consistant à décomposer le gaz ammoniac par le charbon en présence de sodium.



On peut également faire l'opération en deux fois : dans la première phase, le gaz ammoniac en passant sur le charbon au rouge donne :

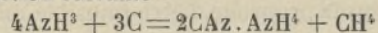


puis le cyanure d'ammonium en présence de sodium donne du cyanure alcalin :

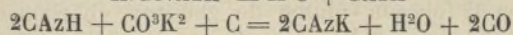
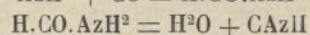
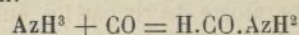


nous ne possédons pas de plus amples renseignements sur ce procédé.

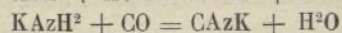
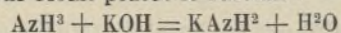
Nous en dirons de même du procédé Karmrodt basé sur l'action de l'ammoniaque (gaz) sur un mélange de charbon et de carbonate de potasse porté au rouge. De même pour celui de M. Brunquell basé sur la réaction suivante :



Un procédé un peu différent de ces derniers est celui de MM. Young et Macfarlane (Brevet anglais 3092 1892) qui obtirent du cyanure de potassium par l'action d'un mélange d'ammoniaque et d'oxyde de carbone sur un mélange fondu de carbonate de potasse et de charbon. Voici d'après ces auteurs les réactions générales qui président à la formation de ce cyanure de potassium.



D'après ces réactions et dans les conditions déterminées. MM. Joun et Macfarlane sont arrivés à obtenir un cyanure de potassium à 70 0/0. M. J. Conroy qui étudia ce procédé critique ces résultats et déclare n'avoir obtenu dans les meilleures conditions qu'un cyanure à 30 0/0 ; d'après cet auteur le sens des réactions serait plutôt le suivant :



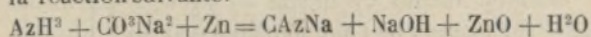
Ces deux genres de réactions diffèrent l'une de l'autre en ce que dans ce cas on admet la formation de la formiamide et dans le 2^e cas au contraire il se produirait de la potasse-amide ; du reste nous ne pensons pas que ces phénomènes aient été vérifiés et nous devons nous en tenir, jusqu'à plus ample information, aux résultats obtenus.

Comme dans toute réaction de ce genre le rendement n'est pas total et souvent il est loin d'être satisfai-

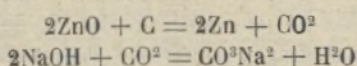
sant ; pour ce qui se rapporte à ce procédé, M. Conroy estime que 2/3 du gaz ammoniac sont perdus, de plus l'opération est très longue et les appareils s'usent rapidement.

Le procédé suivant dû à MM. Hood et Salomon (Brevet allemand H. 15142 — septembre 1895 — mars 1896) traite la question d'une façon originale mais les résultats n'étaient pas vérifiés nous ne pouvons rien dire quant à la valeur industrielle de ce procédé. Voici en quoi consiste ce procédé :

Si l'on met en suspension dans une lessive alcaline carbonatée ou bicarbonatée, du zinc ou du magnésium métallique, et si cette lessive étant maintenue à une certaine température et dans une agitation continue, on fait arriver du gaz ammoniac, il se produit d'après les auteurs du cyanure alcalin d'après la réaction suivante.



On pourrait d'après MM. Hood et Salomon, rendre la réaction continue en ajoutant à la lessive alcaline du charbon qui réduirait l'oxyde de zinc formé et carbonaterait l'alcali mis en liberté.



Nous ne possédons pas, malheureusement, de plus amples renseignements sur ce curieux procédé.

Pour terminer ce qui se rapporte à la production synthétique des cyanures alcalins en employant le gaz ammoniac comme matière première azotée, nous dirons quelques mots des résultats théoriques obtenus par l'action du gaz ammoniac sur du charbon ou tout autre matière carbonée placée dans des conditions déterminées.

D'après M. Lance (Comptes Rendus avril 1897), les meilleures conditions d'obtention des cyanures par l'action du gaz ammoniac sur le charbon sont réalisées par l'application des remarques suivantes :

I. Le gaz ammoniac passant sur du charbon à une température comprise entre 1000° et 1100° donne toujours du cyanure d'ammonium.

II. Le rendement en cyanogène est plus considérable lorsque l'on emploie un mélange de gaz ammoniac, d'azote et d'hydrogène.

III. Le rendement est maximum pour une température de 1100° et lorsque les gaz sont dans les rapports suivants :

AzH³ 1/20 du mélange formé de :
Azote 1 partie
Hydrogène 10 parties.

IV. Dans ces conditions 70 0/0 de l'azote du cyanure d'ammonium sont empruntées à l'azote de l'air.

M. E. Bergmann (Journal für Gasbeleuchtung Wasserversorgung XXXIX n° 8) d'après l'étude de l'action de l'ammoniaque gazeux sur le charbon de bois, à diverses températures est arrivé aux conclusions suivantes :

à 800° le rendement ne représente que 4 0/0 de l'azote employé ;

à 1000° le rendement ne représente que 24 0/0 de l'azote employé.

Si l'on emploie un mélange de gaz d'éclairage et d'ammoniaque on obtient les résultats suivants :

à 1150-1180° les 3/5 de l'azote de l'ammoniaque sont à l'état de cyanogène ;

à 1150-1180 le 1/5 de l'azote de l'ammoniaque est à l'état d'azote ;

à 1150-1180° le 1/5 de l'azote de l'ammoniaque est à l'état d'ammoniaque.

Enfin d'après M. Bergmann voici résumés les principales observations tirées de son travail.

I. Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac sur du charbon de bois incandescent, il ne se forme pas du cyanure d'ammonium mais bien de l'acide cyanhydrique. Il se produit également de l'azote, de l'hydrogène mais pas de méthane.

II. En diluant l'ammoniaque au moyen de gaz d'éclairage, on augmente le rendement en acide cyanhydrique et l'on restreint corrélativement la dissociation de l'ammoniaque en azote et hydrogène.

III. Si la dilution se fait au moyen d'hydrocarbures à poids moléculaires plus élevés, non seulement on ne parvient pas à augmenter le rendement en acide cyanhydrique, mais au contraire il diminue : le carbone à l'état naissant reste donc sans action sur l'ammoniaque.

IV. En ce qui concerne le mélange d'ammoniaque et de gaz d'éclairage le rendement en acide cyanhydrique est d'autant plus faible que le courant gazeux est plus rapide,

V. Le rendement en acide cyanhydrique est sensiblement le même si l'on remplace le gaz d'éclairage par l'oxyde de carbone. Toutefois, dans ce dernier cas, la dissociation de l'ammoniaque en ses éléments est beaucoup plus accentuée. Ce qui est vrai pour l'oxyde de carbone l'est encore pour le gaz des générateurs (mélange d'azote et d'oxyde de carbone) ainsi que pour les mélanges d'hydrogène et d'azote.

VI. Les rendements supérieurs que l'on observe avec le gaz d'éclairage ou l'oxyde de carbone ne sont pas le fait d'une action chimique de ces gaz sur l'ammoniaque, mais la conséquence d'une dilution, L'ammoniaque diluée résiste en effet beaucoup mieux à

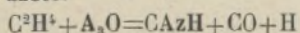
la dissociation et cette dissociation s'accroît à mesure que la teneur du mélange gazeux en ammoniaque augmente.

VII. La température la plus favorable à la formation d'acide cyanhydrique dépend de la nature du gaz employé à sa dilution. Pour l'oxyde de carbone, le gaz des générateurs et les mélanges d'azote et d'hydrogène, cette température est comprise entre 1.000 et 1.100°. Avec les différents hydrocarbures gazeux, la température est voisine de 1400°. A cette température, la décomposition de l'ammoniaque est d'autant plus difficile que le poids moléculaire de l'hydrocarbure est plus élevé.

Sans entrer dans l'analyse détaillée de ces observations, nous ferons remarquer que les résultats émis par M. Rance d'une part et M. Bergmann d'autre part possèdent à côté de nombreuses analogies plusieurs divergences. Il faut en conclure que l'action du gaz ammoniac, seul ou mélangé d'autres gaz, sur le charbon incandescent n'est pas une opération encore bien connue et cela peut, dans une certaine mesure, nous permettre de comprendre les nombreux insuccès du procédé de fabrication des cyanures alcalins basés sur l'emploi de cette réaction.

Une dernière question enfin se pose pour résoudre ce problème, celle de la neutralisation de l'acide cyanhydrique par un alcali, cet acide cyanhydrique étant produit synthétiquement M. Huntington a essayé de satisfaire la question et d'après le brevet allemand n. 16.931, janvier 1896-avril 1897, voici le mode opératoire qu'il recommande.

L'acide cyanhydrique est produit synthétiquement par déflagration d'un mélange de gaz acétylène et de protoxyde d'azote.



L'expérience a montré que le mélange qui donne les meilleurs rendements se compose de :

Protoxyde d'azote	105 volumes.
Acétylène	100 volumes.

On se sert de ce mélange pour actionner un moteur à gaz ordinaire à allumage électrique. Les gaz qui sortent du cylindre traversent une série d'appareils à absorption où ils abandonnent l'acide cyanhydrique.

Sans connaître autrement la valeur de ce procédé, il ne nous paraît pas, étant donné sa technique et les considérations générales émises au cours de cette étude, donner des résultats sérieux permettant son utilisation industrielle.

(A suivre).

R. ROBINE,
Ingénieur E. P. C.

FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DU VINAIGRE (Suite)

Méthode Agobet et Cie. — Procédé d'Orléans rapide.

Le système de MM. Agobet et Cie n'est autre chose qu'une modification du système Michaëlis, qui rend ce dernier tout à fait pratique. Le trou d'air supérieur est supprimé et la circulation de l'air est due à la contraction produite par la transformation de l'alcool en acide acétique.

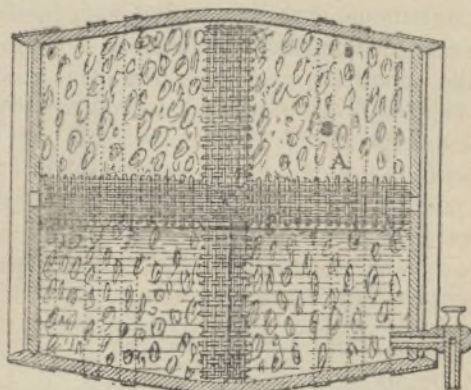


Fig. 6.

Les vaisseaux Agobet sont constitués par des tonneaux de chêne très solidement construits d'une capacité de 600 litres environ. Les deux fonds sont percés d'un trou central de 4 centimètres de diamètre, reliés entre eux par un conduit ajouré en vannerie d'un diamètre de 12 centimètres. Ce conduit formant axe porte en son milieu deux autres conduits également en osier, formant rayons et ayant toute la hauteur du tonneau. Un de ces conduits est donc disposé suivant l'axe, les deux autres suivant un grand diamètre du tonneau.

Le tonneau repose sur deux rangées de galets. Les uns *a* sont placés en arrière; ils sont tous sur leur arbre et portent sur un cercle de roulement, ou simplement sur le bois. Les autres *b*, qui sont plus petits, roulent dans une gorge *f*, ménagée dans une couronne dentée *f*, fixée sur le tonneau à l'aide de coins *g*. Les supports de ces galets sont fixés sur une charpente *t*. Une vis sans fin *q*, en prise avec la couronne dentée *f*, sert à faire tourner le tonneau. Un seul et même arbre *s* porte les vis *q* de toute une rangée de tonneaux.

Toute la capacité du tonneau est remplie de copeaux de hêtre, sauf l'espace réservé par les conduits d'osier, qui sont précisément destinés à assurer

la libre circulation de l'air dans l'intérieur du vaisseau.

Le tube P forme siphon avec la cannelure et sert à retirer le liquide quand l'acétification est terminée.

Sur le fond de devant se trouve adaptés, au-dessus du trou : 1^o). un thermomètre coudé indiquant la chaleur intérieure de l'appareil ; 2^o). un tube siphon en verre *k*, communiquant avec le liquide par le petit tube *k'*, servant de tube de niveau et d'évent pour le passage de l'air désoxygéné, avec retour des vapeurs condensées.

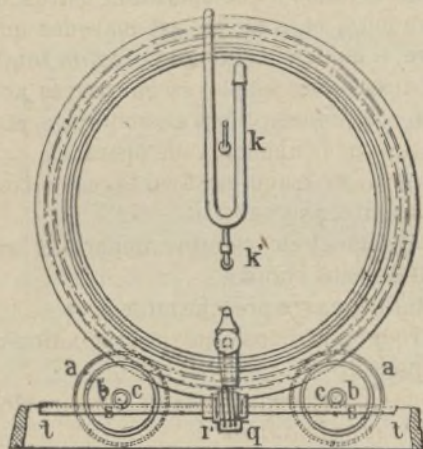


Fig. 7.

Dans une fabrication importante, on place les tonneaux sur un bâti en bois et au moyen d'un arbre de transmission qui commande toutes les roues dentées, on manœuvre du même coup tous les vaisseaux.

Voici comment se conduit l'opération :

On commence par acidifier les copeaux et à ensemençer les ferments avec 150 litres de bon vinaigre à 8° que l'on retire au bout de quelque temps lorsque son action est épuisée. On remplit alors l'appareil avec une liqueur alcoolique à 8° dont on amène le niveau jusqu'à d'eux centimètres au-dessous du trou d'air central. On fait faire une révolution entière au vase, puis un nouveau tour toutes les deux heures, pendant la première journée ; le niveau du liquide est rétabli à l'aide de liqueur alcoolique et la température de la pièce amenée à 30° C.

A partir de ce moment, on fait faire au fût une révolution complète matin et soir jusqu'à ce que le thermomètre marque 25° ; à ce point, on fait trois révolutions et on abaisse la température ambiante à 25° :

Première révolution à 6 heures du matin.

Deuxième révolution à midi.

Troisième révolution à 6 heures du soir.

Lorsque le thermomètre marque 28°, on fait rouler six fois :

Première révolution à 6 heures du matin.

Deuxième révolution à 9 heures du matin.

Troisième révolution à midi.

Quatrième révolution à 3 heures du soir.

Cinquième révolution à 6 heures du soir.

Sixième révolution à 9 heures du soir.

en maintenant la température extérieure à 20-22° jusqu'à la fin de l'acétification. Celle-ci est complète lorsque toute trace d'alcool a disparu, ce que l'on constate quand le vinaigre marque autant de degrés acétiques que le mélange primitif marquait de degrés alcooliques.

On soutire alors tout le vinaigre et on le remplace par de nouvelle liqueur alcoolique.

La période d'acétification est de 10 jours environ. Les avantages de cet appareil résident surtout dans sa rapidité, son haut rendement et sa régularité ; il se prête fort bien à une production industrielle et la surveillance y est faible.

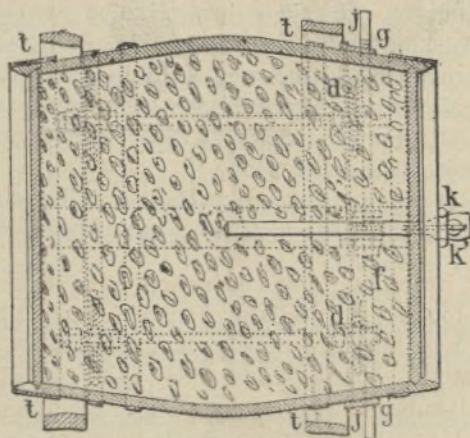


Fig. 8.

Par contre, la rapidité de l'oxydation n'est pas très propice à la formation de ces produits aromatiques qui donnent au vinaigre d'Orléans toute sa saveur et le rendent si agréable.

Procédé Brissand

Ce procédé qui peut être considéré comme une variété du procédé Agobet utilise également la méthode dite « Orléans rapide » au moyen d'un acétificateur tournant : l'acétificateur Ménier.

Cet appareil dont la contenance est de cent vingt

hectolitres est constitué par un tonneau en chêne, mobile autour d'un axe supporté par un bâti portant l'appareil mécanique nécessaire à la rotation. L'aération se fait au moyen d'un tube central qui traverse l'appareil d'un centre de fond à l'autre.

Les autres parties de l'appareil sont constituées par un tube de niveau, un thermomètre, un robinet pour prise du liquide d'essai et un robinet de vidange.

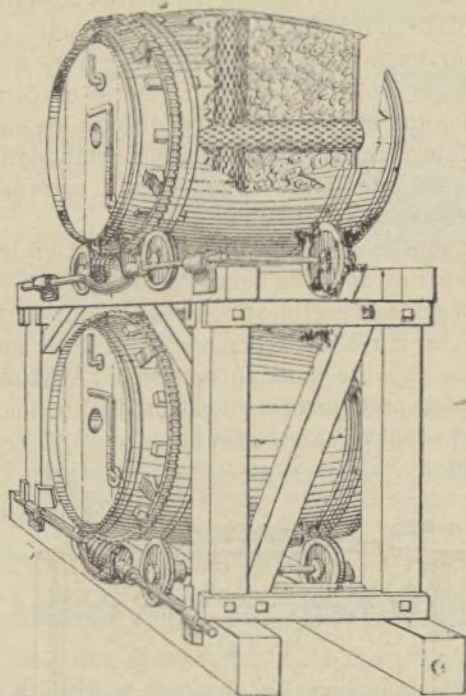


Fig. 9.

La technique de l'opération s'opère comme dans tous les appareils similaires ; acétification au moyen de vinaigre de vin ou d'alcool à 8°, cette opération demande deux jours pendant laquelle on fait subir à l'appareil cinq à six révolutions par jour. L'acétification terminée, le vinaigre est évacué et l'on charge ensuite avec le mélange alcoolique à acétifier qui doit être autant que possible d'une limpidité parfaite.

A ce moment la température ambiante est portée à 30-35° pour achever l'opération.

Le premier et le deuxième jour on fait faire à l'acétificateur deux révolutions complètes, une le matin et une le soir.

Le phénomène de l'acétification se produisant, la température à l'intérieur de l'appareil monte le troisième jour vers 20-24° ; on fait faire alors trois révolutions, une le matin, une à midi et une le

soir. Les trois jours suivants, le thermomètre montant toujours, on cesse de chauffer la salle et on fait faire à l'appareil trois révolutions totales par jour. Dans ces conditions la température intérieure arrive vers 34-36°. A ce moment et toutes les fois que le thermomètre indiquera 36°, on fera subir à l'acétificateur une révolution totale. Il importe néanmoins de ne pas dépasser cette température ce qu'on peut obtenir soit en faisant faire une révolution complète, soit en diminuant la rentrée de l'air sans toutefois l'arrêter complètement.

La durée totale d'une opération est de douze à quatorze jours et la fin en est marquée quand on retrouve, à quelques dixièmes près, la totalité des degrés alcooliques employés en degrés acétiques obtenus. On procède alors au soutirage et l'appareil est prêt pour une nouvelle opération.

D'après M. Brissaud, les avantages de ces appareils seraient les suivants :

- I. Rendement en vinaigre important avec un appareil de petit volume.
- II. Main-d'œuvre presque nulle.
- III. Production dépassant la production de tout autre appareil.
- IV. Qualité du produit obtenu comparable à celle des meilleurs vinaigres.

Procédé Villon.

L'appareil se compose d'une roue en spirale A B (fig. 10), analogue un tympan de Vitruve, ayant 2 mètres de diamètre et autant de largeur. A cette roue, on donne le nom d'acétificateur. Les spires sont écartées les unes des autres de 10 centimètres, et sont en tôle émaillée ou simplement en tôle recouverte d'une forte couche de verni à la gutta-percha. La longueur totale de la spire est de 30 mètres environ. Les deux faces de l'acétificateur sont fermées par deux fonds en tôle revêtus intérieurement de vernis à la gutta ; il peuvent s'enlever facilement pour permettre le nettoyage de l'appareil. La dernière spire forme un canal A.

L'espace compris entre les spires est garni avec des copeaux de hêtre. Ceux-ci peuvent être remplacés par du charbon de bois lavé à l'acide chlorhydrique. Enfin, l'appareil est monté sur deux tourillons qui reposent dans des coussinets, de façon à pouvoir tourner sur lui-même au-dessus d'une cuvette CC, fermée par un couvercle *a* portant une ouverture laissant passer l'acétificateur. Dans cette cuvette arrive le liquide alcoolique, du vin par exemple.

Il est aisé maintenant de comprendre le fonctionnement de ce système. L'acétificateur, tournant dans le sens indiqué par la flèche, le liquide pénètre par l'ouverture *b* et suit toutes les spires en se divisant au contact des copeaux de hêtre, jusqu'à ce qu'il arrive au canal *A*, par lequel il s'écoule. A chaque révolution, une même quantité de liquide suit la précédente et ainsi de suite. Une aspiration

d'air, établie en *A*, permet de faire circuler l'air dans toutes les spires et de renouveler ainsi constamment celui qui se trouve épuisé par le phénomène de l'acétification. Cet air est pris à l'extérieur, par l'ouverture *b*, et suit le même chemin que le liquide alcoolique.

On accouple ensemble deux acétificateurs comme le représente la figure 10. Le premier *B*, commandé

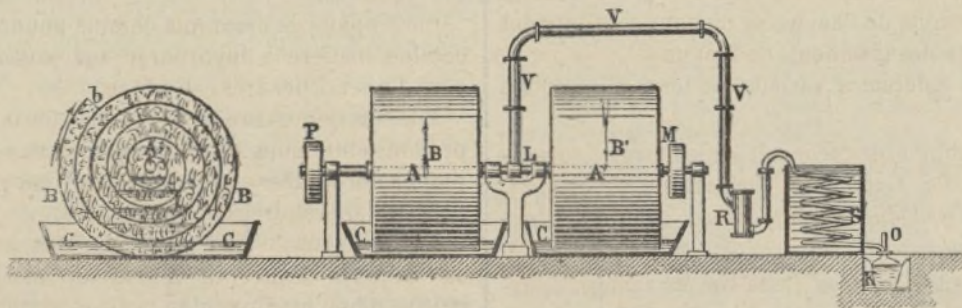


Fig 10.

par la poulie *P*, tourne dans le sens indiqué par la flèche ; le second *R*, commandé par la poulie *M*, tourne en sens inverse. Ces deux appareils communiquent entre eux au moyen de leur canal central *AA'* et sont réunis par un manchon à friction *L*, duquel part le tuyau *L* d'aspiration de la pompe *R*. L'aspiration de l'air se fait ainsi simultanément dans les deux acétificateurs. Comme l'air renferme de l'acide acétique, la pompe le refoule dans le serpentin *S*, où la plus grande partie se condense et tombe dans la bonbonne *K*, tandis que l'air se dégage par le tuyau *O*.

Le liquide du premier acétificateur arrivé dans le canal *A*, passe dans le second, mais comme celui-ci marche en sens inverse, il descend le long des spires et est rejeté dans la cuvette *C'* où il s'accumule et passe, au moyen d'un siphon, dans la première cuvette d'un second couple d'appareil où il subira le même traitement, puis dans un troisième. Chaque acétificateur fait un tour, toutes les 8 minutes, et prend chaque fois 8 litres de liquides, soit donc 36 litres par heure, ou 1000 litres par jour de 18 heures. La quantité d'air à faire circuler dans l'appareil doit être de cinq à dix fois la quantité théorique. La quantité serait de 15 litres par litre de liquide alcoolique à 10 0/0 ; cette quantité sera donc portée à 75 litres. La pompe devra donc aspirer 75000 litres d'air par jour, soit 5000 litres par heure environ,

La force nécessaire pour la manœuvre des appareils est de 2 chevaux-vapeur environ. On voit donc

combien cette méthode est rapide et économique. Il suffit de faire arriver 55 litres de liquide alcoolique par heure, pour recueillir, au bout du sixième acétificateur, la même quantité de vinaigre.

(A suivre).

LES DIATOMITES ET LEURS EMPLOIS

Les Diatomites sont des poudres minérales absorbantes qu'on emploie très fréquemment pour faciliter le transport et l'usage de certains produits dangereux, par exemple, la dynamite.

La plus connue de ces poudres absorbantes est la *Kieselguhr*.

Kieselguhr est un nom allemand d'une variété de terre d'infusoires très abondante dans la province de Hanovre. C'est une matière siliceuse plongeant à 150 pieds et formée par l'agglomération d'une infinité de diatomées fossiles. Prise à la surface elle est blanche et constituée par de la silice presque pure ; dans les parties profondes elle est grise et plus ou moins mélangée de substances organiques. Celles-ci peuvent être détruites par une calcination modérée qui donne à la *Kieselguhr* une coloration variant du jaune crème au rougeâtre suivant les proportions d'oxyde de fer contenues. Les acides les plus énergiques n'attaquent guère la *Kieselguhr*, mais les alcalis en fusion la désagrègent facilement en donnant du silicate de soude ou verre soluble.

En France on trouve une terre siliceuse analogue la *Randanite* (Randan, localité du Puy-de-Dôme). En Ecosse il y a aussi de riches dépôts près d'Aberdeen, et en Norvège (île de Mull.) ; dans ce dernier pays, on la connaît sous le nom de *Bergmehl* traduction : farine de montagne, de même que *Kieselguhr* veut dire en Allemand : Farine de silex. Dans l'état de Virginie aux îles Bernudes, en Australie, en Algérie, dans la Nouvelle-Galles du Sud et dans beaucoup d'autres endroits de l'ancien et du nouveau continent on rencontre des gisements de Diatomites.

Voici les différentes variétés de terre d'infusoires connues :

1. *Kieselguhr* : on reconnaît ici les formes suivantes : *Surirella*, *Gaillonella*, *Diademsis*, *Pleurosigma*, *Synedra*, *Stephandiscus*, *Spongolithis*, *Amphora*, *Melosira*, *Navicula*.

2. Diatomite écossaise. Cette variété renferme surtout les individus suivants : *Diatoma*, *Cymatopleura*, *Synedra*, *Gamphonema*, *Cocconema*, *Surirella*, *Primularia*, *Rhabdonema*.

3. Diatomite de Virginie. Une couche profonde de 18 pieds forme le sous sol de toute la ville de Richmond. Cette variété est si compacte, qu'on peut en façonner divers petits objets, mais en même temps elle est très légère et friable. Elle se distingue par le nombre et la beauté des formes qui la constituent parmi lesquelles prédominent : *Cosciusdiscus*, *Dichyolampa*, *Rhabdonema*, *Triceratum*.

4. Diatomite australienne. C'est une belle poudre blanche, formée presque entièrement par le genre *Tetracyclus*; on y rencontre aussi parfois des *Pleurosigma*, des *Surirella*, des *Amphora*, des *Diatoma*.

5. Diatomite norvégienne. Connue sous le nom de *bergmehl*, cette variété renferme une grande proportion de matière organique, ce qui a permis d'en faire, en cas de disette, une sorte de pain, en la mélangeant avec une certaine proportion de pâte de farine : d'où son nom de « farine de montagne. »

L'examen de huit échantillons de diatomite, provenant de diverses sources, révèle des différences de composition très grandes.

Dans aucun cas, la teneur en silice ne dépasse 95 p. c. et souvent même elle n'atteint que 70 p. c., le reste étant constitué par l'eau hygroscopique, la matière organique, l'oxyde ferrique et l'alumine. L'humidité oscille entre 2,68 et 7,8 p. c. la moyenne étant de 5,73 p. c.; la matière organique intervient pour 2,43 à 23,6 p. c. avec une moyenne de 7,43 p. c.

Ces travaux sur les diatomites sont dûs à M. John

Moss. L'auteur décrit ensuite les principaux usages de ces terres d'infusoires.

Depuis 1866, la diatomite est largement employée dans la fabrication de la dynamite. C'est que ce produit est à même d'absorber une plus forte proportion de liquide que toute autre substance similaire. Ainsi elle absorbe trois fois son poids de nitroglycérine, et alors elle peut être facilement travaillée en blocs compacts.

On emploie la diatomite comme poudre à polir ; comme matière à incorporer aux savons ; comme base d'un mortier très calorifuge.

Elle sert de matière filtrante dans les fabriques de produits chimiques et dans les sucreries ; on l'emploie aussi à différents usages et surtout pour filtrer dans les laboratoires de chimie pure.

En associant (3 à 4 parties en poids) avec l'acide sulfurique concentré, on obtient une matière pulvérulente d'une manipulation facile et susceptible d'exportation dans des vases en fer, sans qu'il y ait à craindre l'attaque du métal. Une association avantageuse serait celle qu'on peut en faire aux désinfectants. La terre d'infusoires mélangée à du silicate de soude et à des matières en filaments, telles que les poils, forme un excellent enduit calorifuge pour chaudière. Le produit diminuant la sonorité, convient pour les murs d'appartement qu'il s'agit d'isoler de tout bruit, ceci d'autant mieux qu'il est à l'épreuve de tout feu. L'auteur signale encore l'emploi de la terre d'infusoires dans la fabrication d'outre-mer, de l'écume artificielle et comme agent de filtration, mais à ce dernier point de vue, elle n'a pas d'avantage spécial sur les autres substances.

REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

L'Alcool Alfa

On annonce la découverte d'une importante source nouvelle d'alcool ; M. V. Kuess a réussi à tirer de l'alcool de trois plantes très répandues dans le nord de l'Afrique et même dans le midi de la France : la *scille*, l'*asphodèle* et l'*alfa*.

La scille est très connue et très usitée en médecine où ses propriétés énergiques sont très appréciées. Fait intéressant, l'alcool retiré de la scille ne contient aucune trace de la matière toxique qui donne à la plante ses propriétés médicinales. On extrait de la scille 20 à 25 0/0 de son poids d'alcool.

L'asphodèle fournit également 25 0/0 de son poids d'un alcool possédant toutes les qualités de l'esprit-

de-vin, et comme résidu, une drèche exempte de matière nuisible que les animaux peuvent consommer.

Quant à l'alfa, plante qui est à la fois si abondante et si difficile à cultiver, M. Kuess en retire à volonté de l'alcool et de la pâte à papier ou des fibres textiles.

100 kilogrammes d'alfa fournissent 14 litres d'alcool et en même temps 60 kilogrammes de pâte à papier ou 10 kilogrammes de textile.

La fabrication de pâte à papier d'alfa n'est pas une nouveauté, c'est même jusqu'à présent la seule application importante qu'on ait pu faire de cette plante.

Les Anglais surtout font une consommation considérable d'alfa sous cette forme.

On savait également que l'alfa est formé de fibres assez longues et suffisamment solides pour servir à la confection des tissus.

Mais on ne savait pas que cette plante pût fournir de l'alcool et cela sans nuire à sa production de pâte à papier ou de textile ; au contraire.

En effet, c'est la gomme et la cellulose en formation dans l'alfa qui fournit l'alcool par fermentation, et le premier effet de l'enlèvement de ces substances est de faciliter le blanchiment de la pâte à papier.

L'alfa est broyé dans un moulin ; on ajoute de l'eau acidulée et l'on chauffe le mélange dans une chaudière autoclave traversée par un courant électrique.

La gomme, la cellulose en formation et les colorants entrent en dissolution ; on filtre, et le liquide filtré est transvasé dans des cuves de fermentation.

Au bout de trois jours, on distille le liquide fermenté et l'on obtient un alcool à 45°, d'une odeur repoussante, mais que M. Kuess, par la création d'un alambic spécial, a réussi à rectifier à froid au point de le rendre exempt de mauvaise odeur et de tout mauvais goût.

Le résidu du filtre est transformé en pâte à papier.

Lorsqu'on veut obtenir des fibres textiles, on presse l'alfa entre des cylindres, au lieu de le broyer dans un moulin. On le traite ensuite par l'électrolyse dans l'eau de mer.

L'avantage que présente l'alcool d'alfa, comme celui d'asphodèle ou de scille, c'est de ne contenir ni éther, ni acide ; ces alcools peuvent, par suite, être employés dans la consommation, et à plus forte raison dans l'industrie.

En résumé, la découverte de M. Kuess apporte à l'Algérie et à la Tunisie une source nouvelle et importante de revenus, c'est aussi à ce titre qu'il était intéressant de la mettre en lumière.

Oxygène obtenu par électrolyse, par M. SIGALAS

L'auteur a eu l'occasion de déterminer la pureté d'un échantillon d'oxygène comprimé à 120 atmosphères, qui avait été préparé industriellement par électrolyse de l'eau distillée.

Il a introduit dans un eudiomètre 3 cc. 4 de cet oxygène, puis un excès d'hydrogène pur ; le volume total des deux gaz était 13 cc. 85 ; après avoir fait passer l'étincelle électrique, le volume était réduit à 4 cc. 6 ; le volume de gaz disparu était donc de 9 cc. 25 ; le tiers de ce volume est composé d'oxygène, soit 3 cc. 08. Comme il y avait 3 cc. 4 de ce gaz dans l'eudiomètre, et comme, d'autre part, la totalité de ce gaz s'est combinée à l'hydrogène pour former de l'eau on doit conclure à la présence de 0 cc. 02 d'impuretés dans les 2 cc. 4 d'oxygène, mis en expérience, soit 0,645 p. 100, d'où il résulte que l'oxygène essayé contenait 99,35 p. 100 d'oxygène pur.

Cyanure de potassium

Les mines dépensent les trois quarts d'une livre anglaise de cyanure de potassium par tonne de tailings ou de slimes traitée.

Il y a une consommation de cyanure d'environ 450,000 livres anglaises par mois. Le prix, par livre anglaise, rendue à Johannesburg, est de 1 fr. 50 net.

La qualité requise est de 98 0/0 de cyanure pur, couleur blanche.

Des traités actuellement en cours avec des maisons allemandes font payer le cyanure 1 fr. 25 franco bord à Hambourg.

Les producteurs français de cyanure de potassium qui désireraient des renseignements complémentaires à ce sujet sont priés de s'adresser à l'Office national du commerce extérieur, 3, rue Feydeau.

Sels dénaturés par l'industrie.

Par décret du 1^{er} juillet courant, les fabricants de couleurs dérivées de l'aniline, sont admis à faire usage d'un sel dénaturé par mélange du sel avec 10 0/0 de sulfate de soude et addition d'une matière colorante rouge. Les opérations de dénaturation ont lieu en présence du service.

Les courroies.

Nous trouvons, dans le *Praticien industriel*, quelques renseignements intéressants sur l'usage des courroies :

Entretien. — Lorsque les courroies sont imprégnées d'huile et de graisse, il faut les brosser à chaud avec une solution de savon, puis les frotter avec de

l'ammoniaque qui saponifie l'huile et la graisse, et enfin les laver à l'eau tiède et les sécher.

Pour les assouplir, on les enduit d'une composition obtenue comme suit. Faites dissoudre à chaud (50°) 1 kilogramme de caoutchouc dans 1 kilogramme d'essence de térébenthine; ajoutez-y successivement 780 grammes de colophane et 180 grammes de cire jaune. D'autre part, faites fondre 1 kg. 250 de suif dans 3 kilogrammes d'huile de foie de morue et mélangez le tout aussi intimement que possible.

Si l'on veut éviter l'odeur désagréable de l'huile de foie de morue, on peut employer le mélange suivant: faites fondre 800 grammes de cérésine jaune, 800 grammes d'huile de palmier, et 2 kg. 800 de graisse de porc de qualité inférieure. Ajoutez au tout 2 à 3 kilogrammes de vaseline pour avoir un mélange plus ou moins liquide.

Voici la formule d'un troisième enduit qui est consistant et qui peut être conservé en boîte:

Faites fondre dans un récipient en fer hermétiquement fermé 1 kilogramme de caoutchouc coupé en petits morceaux; ajoutez-y, en remuant, 800 grammes de colophane. Lorsque celle-ci est complètement fondue, ajoutez 800 grammes de cire jaune. Faites chauffer, d'autre part, un mélange de 3 kilogrammes d'huile de poisson et 1 kilogramme de talc et versez doucement ce mélange dans le premier, en remuant constamment, jusqu'à ce que la masse ait pris une consistance solide.

En frottant les courroies avec cette pâte, on les entretient dans un bon état de souplesse, et on les empêche de glisser sur les poulies.

Cet enduit appliqué à chaud de chaque côté d'une courroie durcie suffit pour la remettre en bon état.

Nettoyage et graissage. — Le nettoyage et le graissage des courroies devront se faire pendant l'arrêt de celles-ci. Si cependant il était nécessaire de graisser pendant la marche, ou d'appliquer un enduit pour augmenter l'adhérence, on ne devrait le faire qu'en se servant d'une brosse adaptée à un long manche; on appliquerait la brosse sur le brin fuyant, de telle sorte qu'en cas d'entraînement, la brosse et son manche ne soient pas projetés sur l'opérateur. L'Association des industriels de France, dans les instructions distribuées à ses adhérents, recommande de ne pas munir le manche d'un cordon d'attache, afin que les ouvriers ne soient pas tentés de passer la main dans la boucle de ce cordon.

Fonctionnement. — Les moyens de joindre les ex-

trémités des courroies sont nombreux: collages, coutures, rivets, agrafes, boulons, etc. On devra adopter un moyen tel que la courroie assemblée ne présente aucune saillie. Si l'on coud les deux parties de la courroie, on devra amincir les bords de chaque partie et coller celles-ci l'une sur l'autre avant de les coudre.

Collage. — Faites gonfler 100 parties de colle forte dans l'eau. Laissez reposer pendant quatre jours; puis faites égoutter et faites fondre la colle sur le feu. Ajoutez alors 2 parties de glycérine et 3 parties de chromate de potasse rouge, et faites fondre.

Cette colle s'emploie à chaud: on racle les parties à souder, de manière à les nettoyer et à les rendre rugueuses; on les enduit de colle; on les applique l'une sur l'autre, et l'on serre le tout entre deux planchettes au moyen de presses à vis ou de serre-joints, ou même avec un étai de menuisier ou d'ajusteur.

Autre formule. — Mélangez 5 parties de sulfure de carbone et 1 partie d'essence de térébenthine; faites-y dissoudre de la gutta-percha en bouillie épaisse. On prépare ensuite les parties à coller comme dans le cas précédent, en ayant soin d'enlever toutes les traces de graisse qui pourraient s'y trouver; puis on enduit avec le mélange ci-dessus, et l'on serre fortement.

Pour enlever la graisse on peut employer un fer chaud appliqué sur un papier buvard.

Autre formule. — Faites fondre ensemble dans l'eau 40 grammes de colle forte et 29 grammes de colle de poisson; chauffez en y ajoutant un peu d'eau, laissez refroidir, puis chauffez de nouveau, en y ajoutant un peu d'alcool et 40 grammes de gomme arabique pulvérisée.

Imperméabilisation. — Le cuir étant hygrométrique, il faut éviter que les courroies travaillent dans une atmosphère humide. Si l'on ne peut l'éviter, il faut les rendre imperméables au moyen d'un enduit qui conserve au cuir sa souplesse. La composition suivante peut être employée à cet effet:

Faites fondre 4 parties de graisse de bœuf, 1 partie de caoutchouc et 2 parties d'huile de lin. Le tout additionné de vernis gras en quantité suffisante pour obtenir un enduit liquide.

Essai du cuir. — Indépendamment des essais de traction qui font connaître la force des courroies, on fait subir à celles-ci un essai par incinération, afin de s'assurer que le cuir n'a pas été chargé avec une matière étrangère, sucre de raisin, chlorure de baryum, etc., en vue de le rendre plus lourd. On fait brûler au four, dans un creuset, de 20 à 25 grammes

du cuir à essayer; les cendres restantes ne doivent pas dépasser 30 p. c. du poids de l'échantillon.

P. D'A.

Cuir artificiel perfectionné.

M. Moseley, dit le *Moniteur industriel*, prépare un cuir artificiel, auquel il donne le nom de *Colloïd* de la façon suivante. Ce cuir artificiel se compose de plusieurs couches superposées d'un tissu, soit végétal, soit d'une étoffe tissée, bien qu'on puisse se servir de papier de feutre ou de substances similaires, seules ou mélangées à une étoffe, telle que la toile de coton, la toile à voile, ou autres étoffes résistantes et peu coûteuses.

100 parties de pyroxyline (nitrocellulose) sont dissoutes dans une quantité suffisante d'acétone, d'alcool, d'éther ou d'autre dissolvant volatil; 42 à 52 parties de camphre sont dissoutes jusqu'à saturation dans un dissolvant similaire, et ce dernier est alors ajouté à la solution de pyroxyline et bien remué. Quand on désire que le produit soit plus souple et plus résistant à l'humidité, on peut ajouter au mélange une petite quantité d'huile de ricin, ou d'huile de lin, l'huile de ricin étant toujours préférable. Pour des objets analogues, on peut ajouter une petite quantité d'une solution dans un dissolvant volatil de gomme copal, de laque en feuilles, ou d'une gomme similaire.

Le mélange de colloïd, qui peut avoir à peu près la consistance d'une crème épaisse ou être plus ou moins étendue d'eau, suivant la nature de la substance à traiter, est placé dans une auge ou une cuve à travers laquelle on peut faire passer les couches dans le mélange de colloïd; on peut les faire passer sous un cylindre disposé près du fond de l'auge. Les couches peuvent aussi passer entre une paire de cylindres presseurs pour en exprimer l'excès de solution.

On préfère conduire les diverses couches de la substance à traiter séparément dans la solution de colloïd et les faire arriver ensemble sous le cylindre submergeur, vu que, par ce moyen, la solution peut arriver en contact avec les deux côtés de chaque couche avant qu'elles soient réunies. Après que les couches réunies ont quitté les rouleaux presseurs, on les fait passer à travers une chambre de chauffe, ou au-dessus d'un tambour creux chauffé par de la vapeur ou par un procédé similaire, pour chasser le dissolvant.

Le tissu séché peut, à nouveau, être laminé ou pressé, et on l'enroule finalement sur un cylindre.

Puisque nous sommes sur les cuirs artificiels, voici un autre procédé tout récent que MM. Brandon et fils, viennent de faire breveter et qui est curieux en ce qu'il fait intervenir comme élément la pâte de bois, qui semble véritablement se prêter à tous les usages dans les procédés de l'industrie moderne.

Voici le procédé en question:

On prend de la dissolution de caoutchouc (probablement dans le sulfure de carbone ou dans l'essence), à laquelle on ajoute une certaine quantité de craie pulvérisée; on prend d'autre part de la pâte chimique de bois dont on sépare les fibres afin de la rendre floconneuse, puis on mélange le tout intimement. On lamine ensuite, on soumet la feuille obtenue à une température variant de 93 à 107° centigrades et enfin on la comprime. Suivant les proportions des matières employées, on obtient un produit susceptible de remplacer, soit le cuir, soit le caoutchouc dans leurs diverses applications.

Mordant gras.

Le rouge turc et certaines couleurs sont fixées en teinture en mordantant préalablement avec des matières grasses. C'est ce qu'on appelle le *bain blanc*.

Les acides sulfogras (sulfoléique, sulforicinique), ont ainsi remplacé le tanin dans une certaine mesure.

Pour préparer le bain blanc on prend 40 kg. d'huile de ricin, on les met dans un tonneau et on y ajoute *très lentement* 8K d'acide sulfurique à 66° B. L'affusion d'acide doit être réglée de façon à durer 12 heures. On agite constamment. Puis on laisse déposer, on décante et on lave longuement à l'eau pure d'abord, à l'eau salée ensuite.

Cette opération étant terminée, on neutralise l'acide sulfogras par l'ammoniaque. Le sulforicinate obtenu est soluble. Sa solution est toujours trouble mais ne dépose pas.

Lorsqu'on emploie le mordant gras pour mordancer le coton, les nuances qu'on obtient sont plus belles qu'avec tout autre mordant.

On peut se servir de ce mordant même après teinture: il rend la couleur plus belle et plus solide.

Le pavage en briques aux Etats-Unis.

Le *Bulletin de la Société d'encouragement* nous apprend que le pavage des rues des 22 principales villes des Etats-Unis se répartit de la façon suivante quant à la nature du revêtement: asphalté 24 0/0, macadam 32 0/0, pavage en briques 44 0/0.

L'usage des briques remonte à 1885, époque à

laquelle il commença à se développer en grand aux Etats-Unis. Il existe aujourd'hui 173 fabriques spéciales dont quelques-unes fournissent jusqu'à 100 millions de briques par an.

On se sert de briques vitrifiées. La vitrification commence entre 800° et 980° ; une surchauffe d'environ 250° la rend complète et donne une brique très dure (sous la condition d'un refroidissement lent), à cassure compacte, n'absorbant que 3 à 6 p. c. d'eau et beaucoup moins fragile que si on l'avait chauffée davantage. La résistance à l'écrasement varie de 300 à 2.000 kg. par centimètre carré, et celle à la rupture de 140 à 220 kg.

Les dimensions usuelles des briques sont $210 \times 100 \times 60$ et $230 \times 100 \times 75$ (en millimètres). Les briques sont posées de champ, leur longueur perpendiculaire à la direction de la rue. Le sol, bien dressé au moyen d'un rouleau d'au moins 6 t. est couvert d'une couche de sable de 50 mm., puis d'une couche de béton de 100 à 200 mm. d'épaisseur, recouverte elle-même d'une seconde couche de sable de 25 mm. sur laquelle on pose les briques. Les joints sont remplis de goudron, ou mieux de ciment, ou encore de sable. Le revêtement est ensuite damé avec un rouleau de 5 t, et on le tient pendant un mois couvert d'une couche de sable d'une dizaine de millimètres.

La dépense varie, selon les circonstances, entre 7 et 12 fr. par mètre carré ; la durée paraît devoir excéder celle d'un bon pavé en grès. Enfin les chevaux s'accommodent très bien de ce mode de pavage.

D'après la statistique dressée pour le *Bulletin de la Société d'Encouragement*, il semble que les pavages en herbe et les pavages en paille ne soient pas aussi en faveur au nouveau monde qu'on l'a dit. Voici quelques données sur ces pavages :

Pavés d'herbe.

C'est M. Amies, ingénieur, qui en est l'inventeur. L'idée de fabriquer des pavés avec de l'herbe paraît plutôt bizarre ; il est cependant réel, dit l'*Engineer*, que les pavés d'herbe ont donné d'excellents résultats dans plusieurs villes où on les a mis à l'essai. L'herbe employée est celle de près salés communs le long de l'Atlantique ; on l'imprègne d'huile de goudron et de résine et on comprime le mélange de manière à en former des blocs de 35 cm. sur 52 sur 15 cm. d'épaisseur que l'on relie ensuite par des crampons de fer. Ces nouveaux pavés auraient l'avantage d'être élastique tout en ne s'usant presque

pas ; la chaleur et le poids sont sans action et ils donnent un roulement sans bruit. Les fabricants lui garantissent une durée de cinq ans.

Voici d'autres parts quelques renseignements sur les pavés en paille.

Un ingénieur russe vient de déposer un brevet pour la fabrication de pavés formés de paille agglomérée au moyen de goudron de houille.

Les blocs ainsi formés sont comprimés à la presse hydraulique.

L'inventeur attend les meilleurs résultats de cette fabrication, dont les produits offriraient plus de résistance que le bois asphalté. Ces pavés seraient aussi moins sensibles aux influences successives du froid et de la chaleur, et au point de vue du roulement silencieux des véhicules, ils présenteraient les mêmes qualités que l'asphalte.

Procédé de préparation de l'oxycellulose et ses diverses applications, par la Société des mines de JAULI.

Les chlorates alcalins, permanganates et autres composés riches en oxygène, employés en petite quantité, sont sans action sur la cellulose (coton, lin, ramie, toutes fibres végétales en général) ; mais si l'on ajoute du vanadium, même en très faible proportion il se produit une décomposition progressive du produit oxygéné ; l'oxygène de ce dernier se trouve transporté sur la cellulose et en détermine l'oxydation.

Les matières oxydantes transforment constamment le sel vanadique à son maximum d'oxydation et le sel vanadique suroxygéné agit à son tour comme oxydant vis-à-vis des fibres végétales.

Pour la mise en pratique de l'invention, on procède ainsi qu'il suit :

40 parties de peroxyde de manganèse ;

30 à 40 parties de chlorate de potasse ;

1 partie d'acide vanadique.

A ce mélange on ajoute :

50 parties de solution de potasse à son maximum de concentration. Cette solution est évaporée jusqu'à siccité complète ; le produit obtenu est ensuite pulvérisé, puis chauffé, pendant une heure, dans un creuset en terre.

Ce produit, une fois refroidi, est dissous dans une grande quantité d'eau ; la dissolution obtenue, après filtration sur un filtre d'amiante, est concentrée dans un moufle jusqu'à siccité complète.

Finalement, on fait dissoudre 30 parties de cette matière dans 1000 parties d'eau ; la solution ainsi

obtenue, chauffée à 24 ou 30 degrés, est susceptible de transformer la cellulose en oxycellulose.

La matière, constituée en principe par la cellulose (coton, lin, ramie, charpie), est trempée environ une demi-heure dans cette solution à 25° C. ; puis, après un lavage à grande eau, elle est plongée dans un bain de bisulfite de soude à 3° Baumé, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

La matière, ainsi traitée, est rapidement décolorée ; elle acquiert une blancheur parfaite et conserve toute sa résistance.

La cellulose, ainsi transformée en oxycellulose, a des propriétés très différentes de celles qui constituent les fibres végétales naturelles : elle est inaltérable dans l'acide chlorhydrique concentré, dans l'acide sulfureux, dans les alcalis concentrés, dans l'eau bouillante, l'alcool, les huiles essentielles, etc.

Les matières colorantes se fixent avec une très grande facilité sur ce nouveau produit, sans mordantage préalable ; l'oxycellulose s'emploie très bien pour la teinture en noir d'aniline.

L'oxycellulose possède encore la propriété d'absorber l'eau et l'alcool avec une très grande facilité ; elle est susceptible d'être imprégnée de produits antiques ou thérapeutiques (salol, acide borique, sublimé, iodoforme, acide picrique, etc.), de manière à produire de l'oxycellulose antiseptique et hydrophile.

Procédés pour rendre les bois incombustibles

M. Hexamer décrit, devant l'*Istitut of Franklin*, un nouveau procédé qu'il a imaginé pour rendre le bois incombustible.

Les pièces de bois, complètement séchées au préalable, s'il est nécessaire, sont placées dans un récipient métallique clos avec double enveloppe à circulation de vapeur, dans lequel règne une température un peu supérieure à 100°. On extrait l'air que contient le bois (et le succès dépend de l'extraction parfaite de cet air), puis on introduit une dissolution de silicate de potasse ou verre soluble que l'on fait pénétrer dans les pores du bois par une pression de 10 atmosphères maintenue pendant trois heures. Enfin la silice est précipitée à l'état insoluble dans les pores par une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le procédé pourrait être appliqué notamment au bois des superstructures des navires de guerre.

Industrie des bleus Crevoisier

Nous apprenons qu'une nouvelle industrie va très prochainement s'installer à Vieux-Jeand'heurs.

MM. Deschamps frères viennent, en effet, d'acheter la manufacture de bleus de Crevoisier, de Dôle, qui est la maison la plus ancienne de France (1821) et qui, outre les bleus, fabrique toutes sortes d'encre à écrire, à copier, à imprimer, le noir à sabot, etc. etc.

MM. Deschamps vont transporter, avec tout son matériel cet établissement à Vieux-Jeand'heurs il en résultera un notable accroissement de l'industrie chimique dans la vallée de la Saulx.

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

Fabrication du nickel au four électrique.

Dans un mémoire lu à la *North-Western Electric Association* Horry parle de la préparation du nickel au four électrique.

Il y a relativement assez peu d'espoir de pouvoir perfectionner les fours à régénérateurs de manière à pouvoir obtenir approximativement le degré de chaleur du four électrique. Mais même si les fours à gaz ou à huile arrivaient à donner la même chaleur que le four électrique, les matériaux de construction desdits fours ne pourraient supporter cette chaleur sans être fondus ou volatilisés. Cette difficulté n'existe pas en ce qui concerne la chaleur développée par le courant électrique qui est essentiellement locale. P. ex. dans la fabrication du carbure de calcium on a des masses en fusion pesant 1 tonne et au-delà à des températures de 3.000° à proximité de surfaces de fontes qui donneraient si elles atteignaient la température de 1.100°. Un autre avantage du four électrique c'est que ces hautes températures sont faciles à surveiller par une simple lecture au wattmètre. Or la question du réglage de la température est de grande importance, attendu que chaque réaction a un chiffre donné de température, qui lui est, le plus favorable. Or dans les fours ordinaires la chaleur n'est appréciée que par la couleur, en général par la teinte du rouge. En tous cas elle est simplement estimée et rarement mesurée avec la chaleur du four électrique aisée à régler, on peut répéter à tout moment avec précision des opérations antérieures.

Le minerai traité renferme 3 0/0 de nickel et 42 0/0 de soufre, puis du fer et de la silice. Par les

procédés antérieurs on grillait le minerai autant que possible. Mais on arrivait bien difficilement à éliminer les derniers 7 0/0 de soufre, à moins de dépense exagérée de temps et de combustible. Ce minerai grillé renfermant encore 7 0/0 de soufre est mélangé à de la chaux et du charbon et soumis à la chaleur du four électrique. On obtient directement le nickel à l'état de pureté. — Par le même procédé on arrive à séparer complètement le nickel d'avec le cuivre et le fer. Les fours sont en fonte, etc., et ont environ 3 m. de longueur. Les électrodes en carbone ont un peu plus d'un demi-mètre de long. Au fur et à mesure de la réduction, le nickel métallique produit une diminution dans la résistance. Le courant employé est de 1.500 ampères avec un voltage de 100. Le nickel obtenu ne renferme pas au-delà de 0,02 0/0 de cuivre. Le procédé est dit pouvoir être un succès financier et a été employé à Sault Ste-Marie.

Emploi du tetrachlorure de carbone dans l'industrie textile.

Dans *Leipziger Färber und Zeugdrucker Zeitung*, Sommerfeld parle de l'emploi industriel du tetrachlorure de carbone. Le produit en question est un excellent dissolvant des graisses, huiles et résines ; il peut être chauffé et distillé sans danger, ce qui est loin d'être le cas pour l'éther de pétrole. De plus son prix est modique. Etant un bon dissolvant le produit est employé avec succès dans des mélanges pour la teinture des soies par la méthode dite sèche qui convient tout particulièrement pour les dentelles, tulles et rubans. Employé avec de la stéarine et de la paraffine, il convient également pour rendre les tissus imperméables. Enfin il est dit dégraisser fort bien avec l'avantage de ne pas produire de hale comme l'éther de pétrole.

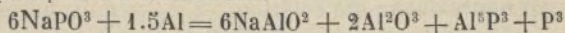
L'aluminium comme électrode.

Dans *Journal of the American Chemical Society*, Hough examine les divers cas où l'aluminium peut être employé comme électrode. L'aluminium peut remplacer le platine quand il est employé comme cathode dans des solutions d'acide nitrique d'oxalates ou de cyanures mais non dans les sulfates ou chlorures. A l'état d'anode il ne peut pas être employé du tout.

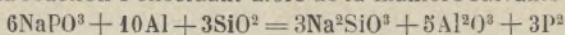
Action de l'aluminium sur les phosphates.

Cette action est tout naturellement réductrice. Franck étudie dans *Chemiker-Zeitung*, la production de phosphore par l'aluminium. A une température

plus ou moins élevée tous les phosphates, meta, pyro et ortho, sont décomposés avec formation de phosphore. La réaction est néanmoins différente pour les métaphosphates, ou la production simultanée de phosphore d'aluminium.



Toutefois en présence d'un excès de silice, le phosphore d'aluminium est retransformé en phosphore, sa réaction s'effectuant alors de la manière suivante :



Les sels de calcium et de magnésium se comportent comme les sels sodiques et potassiques, mais les supeorphosphates du commerce ne peuvent servir à cette préparation du phosphore, à moins de traiter les os calcinés à l'acide chlorhydrique au lieu de les traiter à l'acide sulfurique.

EUGÈNE ACKERMANN.

BREVETS D'INVENTION

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

288 475 — 3 mai 1899. — Vidal. — Préparation de colorants teignant directement le coton en noir intense.

Le diamidophénol 1-2-4, libre ou combiné à l'état de sel, chauffé avec une solution aqueuse d'hyposulfite de soude, se transforme en un produit cristallisé, foncé, qui se sépare de la solution. Ce produit est soluble en bleu vif dans les carbonates alcalins, les alcalis caustiques ; il teint, dans cet état ; à froid, le coton en bleu très pur.

La diamidorésorcine 1-3-4-6, le triamidophénol, le triamidobenzol 1-2-4, en général tous les amidoles ou les amido-dérivés de la benzine ou du toluène, comportant au moins trois substitutions, réagissent de même.

Dans les mêmes conditions, la diamidorésorcine engendre un colorant soluble en violet-bleu dans les alcalis.

Le triamidobenzol donne un produit soluble en rouge fuchsine dans les acides.

Ces produits chauffés seuls ou avec un colorant organique à point d'ébullition assez élevé tels que crésol, aniline, phénol, subissent une transformation : notamment, les produits dérivés du diamidophénol 1-2-4, des diamidocrésols 1-2-3-5 et 1-3-4-6 dérivés des ortho et métacrésols, deviennent solubles en noir intense dans les alcalis caustiques et les sulfures alcalins et teignent directement, en cet état, le coton en noir foncé.

Ils sont solubles en noir dans les alcalis caustiques, peu solubles dans les carbonates alcalins, insolubles dans les acides dilués, solubles en noir foncé dans l'acide sulfurique concentré, solubles en noir dans l'huile d'aniline.

La diamidorésorcine 1-3-4-6 donne, dans les mêmes conditions, un colorant violet-noirâtre.

288 424 — 2 mai 1899. — **Peck.** — Procédé pour la fabrication de l'asphalte artificiel.

On place dans un récipient :

- 50 parties en poids de goudron de houille ;
- 50 — — d'huile de térébenthine ordinaire ;
- 10 à 20 — — de résine de pétrole à 20° Baumé.

Ces éléments sont intimement mélangés pendant qu'on les chauffe progressivement à 160° ; on laisse la température s'élever jusque vers 177 à 183°, tout en agitant continuellement, et alors on ajoute par portions 3 à 6 parties en poids de soufre.

Une manière de procéder un peu différente consiste à n'ajouter d'abord que 5 à 8 parties en poids de résidu de pétrole et ensuite, en même temps que du soufre, 6 à 12 parties, suivant la plasticité du produit que l'on veut obtenir.

Dans ce cas, on doit mélanger le soufre avec le résidu de pétrole et ajouter le mélange à la masse.

Il est important, pendant toute la durée de l'opération, de pratiquer un brassage continu pour opérer un mélange des substances, faciliter leur combinaison chimique et le dégagement des gaz et huiles légères qui sont produits ; ces vapeurs sont chassées par un courant d'air naturel ou artificiel de telle sorte qu'elles puissent se condenser et retomber dans la masse.

D'après la qualité du produit, que l'on désire obtenir, on peut faire varier les proportions sus-indiquées des constituants.

A la place de résidu de pétrole, on peut employer d'autres carbures lourds.

Le goudron de houille peut être remplacé par du brai ; mais, dans ce cas, il faut en mettre une quantité moindre, car il contient plus de matière utile.

288 440 — 2 mai 1899. — **Brecher et Kittel.** — Procédé pour la conservation du lait.

Le lait, fraîchement traité, est évaporé complètement dans le vide à une température de 40° c. environ, puis transporté et complètement séché sur des appareils de dessiccation appropriés, qui ne doivent pas avoir une température plus élevée, sous peine de rendre le lait très difficilement soluble.

Après dessiccation, le lait ainsi évaporé, totalement débarrassé de son eau, est finement pulvérisé, placé dans des boîtes soudées ou fermées par tout procédé de fermeture étanche.

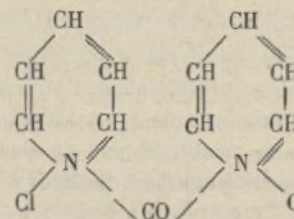
Pour favoriser la conservation en général et la solubilité de la poudre de lait dans l'eau chaude, ou même dans l'eau froide, on ajoute au lait, avant son évaporation, environ 0,10 à 0,15 0/0 d'un carbonate alcalin (tel que le bicarbonate de soude) capable de former avec les corps gras des composés solubles dans l'eau. D'autre part, il est bon d'ajouter une quantité égale de sucre, avant ou après l'évaporation.

Dans des vases clos, étanches à l'air, la poudre de lait peut se conserver très longtemps, pendant des années, sans préjudice pour sa constitution. Pour son emploi, il se dissout facilement dans l'eau froide ou chaude.

Il remplace parfaitement le lait frais liquide.

288 639 — 8 mai 1899. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer.** — Procédé pour la préparation d'éthers de l'acide carbonique.

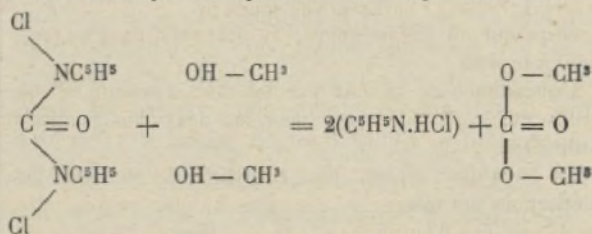
En faisant agir du gaz phosgène sur la pyridine, on arrive, d'une façon très nette, à un produit de la formule suivante :



On obtient des résultats analogues en remplaçant la pyridine par d'autres bases analogues, par exemple par la picoline, la lutidine, etc..

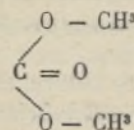
Ces nouveaux produits, dits « chlorocarboniques » se prêtent, d'une manière remarquable, à la préparation d'éthers carboniques. Le procédé consiste à faire agir ces produits sur des alcools de la série grasse, des phénols ou des éthers acides des phénols, comme par exemple avec de l'alcool méthylique, avec de l'alcool éthylique, avec du phénol, des crésols, du gaiacol, etc., ou avec des mélanges de ces substances (créosotes, etc.).

La réaction peut se représenter de la façon suivante :



En pratique, on mélange 25 kg. de pyridine chlorocarbonyle avec 50 kg. de xyldine ; puis, en bien agitant et refroidissant, on ajoute à ce mélange 6,4 kg. d'alcool méthylique. La couleur jaune du mélange disparaît peu à peu et, à la fin de la réaction, elle fait place à une couleur blanche.

Ensuite, le mélange est lavé avec une petite quantité d'eau ; alors, avec une solution de chlorure de calcium, faiblement acidulée par de l'acide muriatique, on isole du liquide ainsi obtenu l'éther pur :



par distillation fractionnée.

A la pyridine, on pourrait substituer la lutidine, le gâncol et d'autres analogues.

288 640 — 8 mai 1899. — Callenberg. — Nouvel explosif et son procédé de fabrication.

La fabrication de cet explosif repose sur les considérations suivantes :

1° Il est possible de dissoudre, dans certaines conditions, les combinaisons chimiques de la formule $C^{10}H^{15}$, et principalement l'huile de térébenthine, dans la nitroglycérine et autres carbures nitrés ;

2° La gélatinisation de la nitrocellulose dans la nitroglycérine et autres hydrocarbures nitrés est plutôt facilitée qu'empêchée par l'addition d'huile de térébenthine ;

3° Le point de congélation descend d'environ 14° centigrades par l'addition de 4 0/0 de térébenthine ;

4° La température d'explosion d'une gelatine, dans ces conditions, est considérablement diminuée ;

5° La facilité d'explosion est sensiblement diminuée, ce qui augmente la sécurité dans la fabrication et dans l'emploi.

Pour fabriquer le nouvel explosif, on opère de la façon suivante :

A 4 parties en poids d'huile de térébenthine, on ajoute 1 partie de coton-collodion ; le mélange est alors chauffé au bain-marie à 40° et on ajoute 30 parties de nitroglycérine. Ensuite, la température est poussée jusqu'à 75-80° ; la masse se gélatinise alors rapidement et uniformément.

Dans cette gelatine, on pétrit ensuite :

40 parties de salpêtre ;

24 — sulfate de magnésie ;

1 — carbonate de soude ;

corps qui ont été mélangés, au préalable, dans un tambour à boulets.

L'encartouchage se fait par les mêmes machines que celles qui sont employées pour les dynamites-gélatines ordinaires.

La force de l'explosif peut être variée en modifiant les proportions des mélanges ; les corps ajoutés peuvent être remplacés par d'autres, tels que le carbonate de soude, le bicarbonate de soude, etc.

L'emmagasinage, prolongé dans une atmosphère humide, ne produit aucune détérioration.

L'explosif est tout aussi peu inflammable et tout aussi peu sensible aux frictions et aux chocs que les explosifs employés jusqu'à présent.

288 634 — 8 mai 1899. — Schenkel. — Procédé pour l'imprégnation des bois, etc.

Le bois n'est pas bouilli, mais simplement soumis à un procédé de saturation dans un liquide composé comme suit :

50 à 100 parties de chaux éteinte dans une solution de 100 parties de chlorure de calcium dissous dans 350 parties d'eau, ou bien dans une lessive de chlorure de calcium à 15 à 20 pour cent.

La solution de la chaux est favorisée par le brassage et il convient d'employer la matière d'imprégnation obtenue à l'état fraîchement préparé.

On ajoute, à la solution de chlorure de calcium, de la chaux caustique pour améliorer les propriétés hygroscopiques du chlorure de calcium, c'est-à-dire pour produire le séchage complet de cette combinaison dans le bois, aussi bien que sur le bois, par la production d'une solution de chlorure de calcium basique.

On sait qu'une solution de chlorure de calcium seule rend toujours le bois humide et sale, par suite de l'absorption de l'eau contenue dans l'air. Il a été constaté que, pour améliorer encore l'action du mélange de chlorure de calcium avec de la chaux caustique, il convient d'y ajouter du chlorure de sodium, du chlorure d'ammonium ou du chlorure d'ammonium ou du chlorure de magnésium.

L'imprégnation avec le nouveau liquide peut être faite suivant un procédé connu pour d'autres liquides et applications. Par exemple, on peut enlever l'air contenu dans le bois disposé dans un récipient fermé ; puis, on l'imprègne sous pression avec le liquide indiqué et on le sèche comme d'ordinaire.

288 778 — 12 mai 1899. — Cerulli. — Couleurs sans huile ni vernis, pouvant s'appliquer sur plâtre, ciment, pierre, fer, marbre, toiles et tous corps durs.

L'auteur a nommé cette nouvelle peinture « *Cérulline* » il en existe plusieurs sortes.

PEINTURE BRILLANTE. — Dans un litre d'essence de térébenthine, on ajoute 355 g. de gomme mastic en larmes et 50 g. d'essence de lavande ; le tout est fondu dans le bain-marie à 100° et filtré ensuite, à l'état tiède ; d'autre part, on ajoute 365 g. de couleur en poudre impalpable, 200 g. de mordant caoutchouc faible et on broie jusqu'à mélange complet. La pâte obtenue est mise au repos, dans une boîte fermée, pendant 24 heures ; on la rend ensuite liquide et prête à l'emploi, en y ajoutant la solution de mastic et en ayant la précaution de la faire très liquide, cette couleur tendant à s'épaissir par la suite.

On peut la rendre fluide avec de l'essence dans le cas où elle deviendrait dure ; on rend, de préférence, l'essence de térébenthine acide en l'additionnant de 4 gouttes d'acide azotique par litre.

On peut réduire le nombre des couleurs à quatre ; bleu, jaune, blanc, rouge ; car, on peut obtenir tous les tons voulus par un mélange convenable de ces couleurs.

COULEUR MATE. — Le procédé est le même que pour la couleur brillante, avec cette différence que l'on dilue la couleur avec une solution de cire dans du pétrole, ainsi composée :

Pétrole ordinaire, 100 grammes.

Cire vierge, 20 —

Cette solution est préparée au bain-marie.

Ces couleurs, qui sont les principales, ne sèchent que lentement. On peut les rendre siccatives en y ajoutant une

certaine proportion d'huile siccatif « *Soleil* » ou autre siccatif analogue.

Par exemple, la couleur naturelle séchant en quatre jours si on l'additionne par kilogramme de :

20	centilitres <i>siccatif Soleil</i> ,	elle sèche en 2 jours ;
40	— , —	1 jours ;
50	— , —	6 jours ;

Grâce à la présence du caoutchouc dans sa composition, cette couleur ne peut craqueler ; elle supporte parfaitement l'humidité, la chaleur et le contact du ciment ; sa tonalité reste indéfiniment telle qu'elle est au moment de l'emploi ; enfin, elle résiste parfaitement à l'action des intempéries et du temps.

288 793 — 13 mai 1899. — **Société générale pour la fabrication des matières plastiques.** — Nouvelle composition pour la fabrication du celluloid.

Jusqu'à ce jour, le celluloid était fabriqué en mélangeant de la pyroxyline, du camphre et de l'alcool ou autres dissolvants liquides. On obtenait la souplesse de la matière par l'addition d'huile de ricin et les teintes en y introduisant des matières colorantes.

La Société générale pour la fabrication des matières plastiques a découvert que, si l'on incorpore dans la composition de ce produit de la naphthaline, la matière acquiert une résistance plus grande et des qualités supérieures, par exemple celle de se laisser travailler plus facilement et plus rapidement.

L'odeur de la naphthaline, qui n'est pas plus désagréable que celle du camphre, disparaît comme cette dernière dès que la matière a été exposée à l'air pendant quelque temps.

288 785 — 13 mai 1899. — **Steiner.** — Générateur du gaz acétylène.

Cette invention a pour objet un générateur d'acétylène construit de cette façon que le gaz produit soit complètement refroidi en même temps que le dispositif de réfrigération, pour empêcher tout danger d'explosion en cas de surproduction du gaz.

Un récipient à carbure est disposé dans un récipient à gaz, dont la partie inférieure est remplie d'eau ; il peut être retiré par le côté ou par le bas.

Le récipient à gaz est entouré d'un deuxième récipient à eau qui communique avec le récipient à gaz par des ouvertures ou de toute autre manière convenable. Au-dessus du niveau d'eau du récipient à eau aboutit un tube de sûreté dont l'autre extrémité débouche à l'air libre.

Ces deux récipients servent à refroidir le gaz et le carbure ; de plus, l'emploi d'un tube de sûreté rend une explosion (en cas de dégagement de gaz exagéré) impossible.

Au-dessus de ces récipients se trouve un réservoir à eau dans lequel on introduit, par une ouverture convenable, l'eau nécessaire pour le dégagement du gaz. Une soupape, qu'on peut faire tourner du dehors à l'aide d'une tige de soupape, permet de régler l'admission de l'eau au carbure, sur lequel elle tombe goutte à goutte. Des tubes amènent le gaz, dégagé du générateur, dans le récipient à gaz inerte,

ce qui contribue à refroidir le gaz avant qu'il n'arrive au point où s'opère la combustion.

Lorsqu'il y a surproduction de gaz, la pression refoule l'eau du récipient à gaz dans le récipient à eau, d'où elle peut s'échapper par un tube de sûreté, de sorte que toute explosion, par suite de dégagement exagéré de gaz, devient impossible.

288 820 — 13 mai 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — Procédé pour la fabrication des acides o et p-dinitrodibenzylanilinesulfoniques et de leurs homologues.

On peut opérer ainsi : 173 kg. d'acide sulfanilique et 163 kg. de carbonate de soude calciné sont dissous dans 1500 litres d'eau et chauffés en vase clos, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur, avec 171,5 kg. de p-nitrobenzylchlorure, jusqu'à ce que ce dernier soit disparu.

Après refroidissement, le sel de soude de l'acide paradinitrodibenzylsulfanilique se sépare en paillettes d'un jaune d'or, facilement solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

Si l'on acidule une solution chaude du sel avec de l'acide chlorhydrique, l'acide dinitrodibenzylsulfanilique libre se sépare, en refroidissant, sous forme de paillettes jaunes. Dans cet exemple, l'acide sulfanilique peut être remplacé par une quantité équivalente d'un autre acide naphtylamine-sulfonique, ainsi que le para-nitrobenzylchlorure, par la même quantité de l'o-nitrobenzylchlorure.

Le nitrobenzylchlorure pur peut être remplacé avantageusement par les produits qui résultent en traitant de l'o ou p-nitrotoluène par le chlore, ce qui représente un mélange d'o et de p-nitrobenzylchlorure.

288 937 — 17 mai 1899. — **Klar et Schulze.** — Procédé pour la production de mélanges d'air et d'alcool, à l'effet de convertir directement l'alcool d'éthyle et ses homologues, ou leurs mélanges, en aldéhydes correspondantes.

Autrefois, même en maintenant la température du rouge très sombre, il y avait toujours une grande quantité d'alcool totalement consumée pour la production de chaleur de réaction nécessaire. Mais, si l'on ajoute à l'alcool à oxyder, ou à sa vapeur, des corps facilement combustibles et de moindre valeur que l'alcool et qui, en même temps, soient sans action sur l'aldéhyde, tels que l'éther, l'éther de pétrole, etc., ce sont principalement ces corps qui brûlent et qui fournissent la chaleur de réaction nécessaire, tandis que l'alcool est épargné.

On atteint le même but en employant un grand excès d'alcool et en chauffant en même temps et constamment les masses de contact par le dehors.

Dès que le mélange de vapeurs alcooliques et de gaz arrive dans la sphère d'action des masses de contact, préalablement chauffée d'une manière suffisante, la formation d'aldéhyde commence aussitôt, sans formation d'acide ou d'autres produits liquides secondaires.

A l'effet de pouvoir produire, pour l'application du procédé, un mélange d'air et d'alcool tout particulièrement

approprié à la formation de l'aldéhyde et qui ait une composition toujours constante, il convient, afin d'obtenir un chargement exactement suffisant de l'air par l'alcool, de conduire des quantités mobiles, par suite réglables et mesurables, d'alcool liquide finement divisé dans un cylindre mélangeur quelconque pour gaz et liquides, en ménageant de grandes surfaces de contact vers un courant d'air préalablement chauffé d'une manière suffisante et également mesuré. Pour éviter des oxydations plus actives et pour obtenir le plus fort rendement d'aldéhyde, on ajoute l'oxygène provenant du procédé même, ou un autre gaz n'agissant pas sur l'alcool de l'aldéhyde.

Cette application du principe du contre-courant, inutilisée jusqu'ici, ainsi que la réduction du mélange d'air et d'alcool par le gaz oxygène ou par d'autres gaz ou vapeurs inertes, produisant un effet technique nouveau en tant que, non seulement l'emploi du principe du contre courant et les grandes surfaces qui en résultent entre l'alcool et l'air, en même temps que leur extrême division, permettant un chargement suffisant de l'air, avec de très petites quantités d'alcool, présentes dans l'unité de temps, mais encore l'emploi d'air réduit par des corps gazeux ou volatils, rend l'oxydation si modérée que des divisions chimiques plus profondes ne surviennent que dans une très faible mesure.

Ce procédé de mélange particulièrement approprié à la production de formaldéhyde peut aussi, pour la production de l'acétaldéhyde et de ses homologues supérieurs, être remplacé en aspirant ou pressant de l'air atmosphérique à travers de l'alcool chauffé d'éthyle, propyle, butyle, ou amyle, ou enfin en mélangeant de la vapeur d'alcool et de l'oxygène directement, en proportions déterminées et en présence d'un gaz ou vapeur n'agissant pas sur l'alcool et l'aldéhyde.

Ce procédé de la vaporisation et du mélange d'air dans le courant est praticable pour les homologues supérieurs de l'alcool méthylique.

288 961 — 17 mai 1899. — Robin-Langlois. — Procédé d'agglomération des matières de toutes sortes, à l'aide de matières cristallisables.

Ce procédé est basé sur l'action simultanée des deux phénomènes suivants :

1^o Lorsqu'on fait fondre dans un liquide une matière cristallisable, le pouvoir dissolvant du liquide augmentant avec la température, si on sature le liquide à une température élevée et si on abandonne la dissolution à elle-même, c'est-à-dire au refroidissement, le liquide abandonne une partie de la matière dissoute et cette dernière prend la forme cristalline ;

2^o Si, pendant ce refroidissement, on additionne à la solution des cristaux, ou fragments de cristaux de la matière dissoute, ces cristaux ou fragments de cristaux facilitent la cristallisation.

C'est sur l'application combinée de ces deux principes qu'est basé le procédé d'agglomération d'une ou de plusieurs matières cristallisables, on non, sans aucune compression.

Deux cas peuvent se présenter dans la mise en pratique du procédé : la matière ou l'ensemble des matières à agglomérer possède pour l'une d'elles un système cristallisable ; aucune de ces matières ne possède un système cristallisable.

α) LA MATIÈRE OU L'UNE D'ELLES A UN SYSTÈME CRISTALLISABLE.

Dans ces conditions, il suffit d'humidifier la masse dans des proportions convenables avec un liquide approprié : la matière cristalline est dissoute en partie (proportion à déterminer suivant la nature du produit) ; la masse pâteuse est chauffée d'une façon quelconque et mieux au bain-marie et, pendant ce chauffage, la masse est malaxée pour la rendre bien homogène. Le moulage est fait ensuite et, par refroidissement, la cristallisation se produit et ces cristaux, par leur enchevêtrement, viennent souder la masse entière.

2^o AUCUNE DES MATIÈRES A AGGLOMÉRER N'A DE SYSTÈME CRISTALLISABLE.

Dans ces conditions, il suffit d'y ajouter une matière inerte et judicieusement choisie vis-à-vis des matières à agglomérer, et aussi, dans les mêmes conditions, le liquide qui servira de véhicule, et agir comme précédemment.

Dans certains cas, il y aura intérêt à ajouter le produit obtenu à l'étuve : sous cette action, le liquide passera à l'état de vapeur ; la dessiccation sera complète et le phénomène de cristallisation sera poussé jusqu'à la limite extrême.

On obtient ainsi un produit homogène, d'une densité variable avec le degré de cristallisation que l'on veut obtenir et une cohésion qui ne sera jamais le résultat d'une pression quelconque.

Les machines permettant d'appliquer ce procédé devront donc se composer d'un malaxeur avec appareil de chauffage et d'une table ou moules de moulage permettant d'utiliser ces phénomènes de refroidissement de liqueurs saturées à haute température avec le maximum de rendement.

On peut aussi, sans passer par le refroidissement, mouler la matière dans des moules, restant chauds, et la cristallisation, dans ce cas, ne serait produite que par évaporation.

288 941 — 17 mai 1899. — Société dite : Siemens et Halske. — Procédé pour la fabrication des dérivés des savons au moyen d'ozone.

Le procédé consiste à traiter la pâte de savon, les solutions du savon ou les préparations de savon telles, par exemple, que les émulsions de savons, au moyen d'ozone, et ce, tant qu'il y a encore absorption de ces gaz.

Voici comment l'on opère : on prépare une solution de savon dans un dissolvant convenable et on y injecte de l'ozone ou de l'air ozonisé, que l'on prépare de la façon usuelle. A titre d'exemple, on prend 5 litres d'une solution de savon à 2 pour cent et on y injecte de l'ozone, pendant environ 30 minutes.

Dès que l'ozone cesse d'être absorbé par le liquide et que, par suite, il passe dans celui-ci sans être retenu, ce

qui peut être déterminé en éprouvant par une méthode connue le gaz s'échappant du liquide, l'opération est terminée.

Au lieu d'une solution de savon ou de pâte de savon, on peut employer un mélange de ces deux substances avec des corps liquides, soit par exemple une émulsion de savon.

Les produits que l'on obtient constituent des désinfectants et des cosmétiques.

289 130 — 1^{er} mai 1899. — Béhal. — Procédé de préparation de corps dérivés de l'acide formique. applicables en parfumerie et dans l'industrie.

En mélangeant les anhydrides des acides gras (acétique, propionique, butyrique, etc.), avec de l'acide formique exempt d'eau, il se forme, si on ne laisse pas la réaction devenir trop énergique, des anhydrides mixtes (par exemple, anhydrides formique-acétique, formique-propionique, formique-butyrique, etc.), suivant l'anhydride employé.

La réaction se fait avec de bons rendements et l'on peut caractériser les anhydrides mixtes obtenus. Ces anhydrides mixtes réagissent sur les alcools acycliques ou cycliques pour donner les éthers formiques correspondants. Ils réagissent de même sur les polyalcools. Ils réagissent sur l'ammoniaque et les amines pour donner des amides.

Soumis à la distillation dans le vide, ces anhydrides mixtes laissent passer un produit qui, quand on a soin de refroidir très énergiquement, se condense en fournissant un liquide doué d'une odeur très forte et très caustique ; c'est l'anhydride formique.

Cet anhydride formique réagit comme les anhydrides mixtes dont il vient d'être question : par exemple, avec les alcools, il fournit des éthers formiques. L'anhydride formique se décompose spontanément par élévation de la température en dégageant de l'oxyde de carbone et en fournissant de l'acide formique.

De cette façon, on obtient avec la plus grande facilité l'anhydride mixte formique-acétique, le formiate de capryle, le formiate de benzyle, le diformine du glycol, la formamide, la formanilide, etc., etc.

289 183 — 24 mai 1889. — Spence frères. — Composés solubles de titanium et leur mode de production.

Voici les revendications de ce brevet :

1^o Un mode de production de composés solubles de titanium, de la formule générale $TiO_2 \cdot 2(SO^X)$, X^2O (dans laquelle le radical X représente soit du sodium, du potassium ou de l'ammonium = AzH^4), lequel est essentiellement caractérisé par ce fait que le déchet solide qui résulte de la fabrication de composés alumineux à l'aide de bauxite, ou une autre matière convenable contenant de l'acide titanique ou un mélange de ces matières, est fondu avec un sulfate acide d'un alcali (sodium, potassium ou ammonium) grâce à quoi l'acide titanique est dissous ou rendu soluble ; après quoi on laisse refroidir la masse fondue, puis on la

traite de manière à dissoudre la matière soluble qu'elle contient, tout en empêchant la séparation de l'acide métatitanique ; après quoi, la matière non dissoute est séparée de la liqueur par filtration ou par d'autres moyens convenables, puis la liqueur est concentrée par évaporation, ce qui donne, par séparation de la liqueur, un composé cristallin soluble d'acide titanique, d'acide sulfurique et de l'alcali particulier (soude, potasse ou ammoniaque) employé dans le sulfate acide dont on fait usage, l'acide titanique étant empêché de devenir insoluble et, par conséquent, de se précipiter pendant le procédé, en maintenant dans la masse fondue et dans la liqueur un degré suffisant d'acidité ;

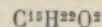
2^o Dans le but de produire des composés solubles de titanium à l'aide de matières (telles par exemple que le *rutile*) qui contiennent de l'acide titanique, sous des formes non facilement attaques par fusion, la méthode qui consiste : (A) à soumettre lesdites substances à un traitement quelconque bien connu ou convenable pour les rendre propres à être soumises à la fusion et (B) à traiter les substances ainsi préparées suivant le procédé sus-décrit dans la revendication première.

3^o Dans le procédé de production de composés solubles de titanium selon la revendication première, à l'aide de matières qui contiennent de l'acide titanique à l'état soluble dans l'acide sulfurique (que cet état résulte ou non d'un traitement préliminaire) ; la variante qui consiste à substituer à la fusion (revendication 1^o) le procédé consistant à produire le sel voulu de titanium sous la forme d'une solution par digestion de la matière contenant de l'acide titanique avec de l'acide sulfurique (soit en vase ouvert, soit sous pression) et addition, à la solution résultante, d'une quantité suffisante de sulfate de l'alcali particulier employé (de préférence, sous forme de sulfate neutre ou normal) pour transformer virtuellement en un sulfate acide ou bisulfate une partie de la totalité de l'acide sulfurique libre ou non combiné ;

4^o Les composés solubles de titanium ayant pour formule générale $TiO_2 \cdot 2(SO^X)$, X^2O , dans laquelle le radical X représente soit du sodium, soit du potassium, soit de l'ammonium = AzH^4 .

289 208 — 25 mai 1899. — Klimont. — Procédé pour la fabrication du parfum de violettes.

Le citral peut se combiner avec l'acétyl-acétone pour former un kétone jusqu'ici inconnu dont la formule brute s'exprime par :



Ce kétone, qui représente l'acétyl-pseudo-onone, appartient à la série des citrals et se transforme, dans certaines circonstances, en un produit isomère, dit acétyl-ionone, dont la formule est la même, mais dont les propriétés sont différentes.

La condensation du citral avec l'acétyl-acétone s'effectue de la manière la plus efficace, en faisant chauffer les deux produits susdits dans une solution acide, soit par exemple dans de l'acide acétique, de l'acide butyrique, etc., avec addition d'agents avides d'eau comme l'anhydride acé-

tique, l'acétate d'alcali, le sulfate de cuivre, etc., pendant plusieurs heures, à 100° environ.

Ainsi, on obtiendra, par exemple, un rendement très satisfaisant en faisant chauffer au bain-marie, pendant environ 24 heures, un mélange formé de parties égales de citral, d'acétyl-acétone, d'acide acétique, d'acétate de sodium et d'anhydride acétique.

Le mélange, obtenu de cette manière, est lavé à l'eau à plusieurs reprises et peut être facilement débarrassé des réactifs excédents en faisant passer à travers le mélange un jet de vapeur jusqu'à ce qu'il ne passe plus ni citral ni acétyl-acétone, ce qu'il est facile de reconnaître à l'odeur.

Ce corps possède, en effet, une odeur aromatique agréable, qui rappelle la violette; il entre en ébullition, sous une pression de 10 millimètres, aux environs de 150° centigrades.

Par l'action d'alcalis sur le produit obtenu, ce dernier se transforme, à froid et encore mieux à chaud, à l'état d'ionone.

L'ionone, dont la nature a déjà été expliquée plusieurs fois, possède, à l'état très dilué, une agréable odeur de fleur, et peut être employé en parfumerie.

288 240 — 28 avril 1899. — Bourseau. — Procédé de préparation du carton, en vue de lui donner l'élasticité voulue par l'obturation des joints et autres buts analogues.

288 345 — 29 avril 1899. — Muller. — Perfectionnements apportés aux appareils pour la cuisson du houblon.

288 207 — 25 avril 1899. — Collard. — Appareil permettant de régulariser et d'augmenter le rendement des filtres à pression de tous systèmes.

288 233 — 26 avril 1899. — Palomar. — Nouveau procédé pour la fabrication du vin, au moyen de la stérilisation préalable du moût de raisin frais.

288 270 — 27 avril 1899. — Guillaume et la Société Egrot et Grangé. — Perfectionnements aux procédés et appareils des distilleries agricoles et industrielles.

288 187 — 25 avril 1899. — Engelhard. — Appareil épurateur pour acétylène.

288 239 — 26 avril 1899. — Mack. — Perfectionnements dans les appareils de vaporisation des huiles.

288 247 — 26 avril 1899. — Hilberg. — Lampe à acétylène.

288 256 — 28 avril 1899. — Ackermann. — Appareil générateur de gaz à réglage automatique de production.

288 273 — 27 avril 1899. — Sorel. — Appareil producteur de gaz acétylène.

288 356 — 1^{er} mai 1899. — Lankelma. — Appareil dit *Stillateur*, pour la fabrication du gaz de pétrole.

288 465 — 3 mai 1899. — Société The Clayton Aniline Company limited. — Procédé de préparation de matières colorantes contenant du soufre et teignant le coton sans mordant.

288 476 — 3 mai 1899. — Vidal. — Préparation de nouveaux colorants noirs directement oxydables.

288 477 — 3 mai 1899. — Vidal. — Préparation d'un colorant noir direct pour les fibres végétales.

288 509 — 4 mai 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Procédé pour la production d'un nouvel acide α^1 - α^2 -nitronaphtylaminesulfonique et de nouvelles matières colorantes azoïques dérivant des acides α^1 - α^2 -nitronaphtylaminesulfoniques.

288 511 — 4 mai 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants et de produits intermédiaires de la série de l'anthracène.

288 514 — 4 mai 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la production d'une matière colorante brun-rouge contenant du soufre et teignant directement le coton.

288 474 — 1^{er} mai 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Certificat d'addition au brevet pris, le 25 novembre 1898, pour procédé pour la fabrication de matières colorantes bleues à noires contenant du soufre.

288 387 — 1^{er} mai 1899. — Société Ichthyol Gesellschaft Cordes Hermani et C^a. — Nouveau procédé pour l'obtention de combinaisons sulfurées au moyen des huiles minérales ou hydrocarbures analogues.

288 507 — 4 mai 1899. — Head. — Procédé du traitement des levains pour la fabrication de l'alcool, avec ou sans production de levure, par la vinasse claire concentrée, et d'emploi de vinasse concentrée pour la fabrication d'alcool, avec ou sans production de levure avec du moût clair.

288 372 — 1^{er} mai 1899. — Glazier. — Perfectionnements aux machines pour adoucir les cuirs et les peaux.

288 607 — 1^{er} mai 1899. — Wartenberger. — Certificat d'addition au brevet pris, le 7 mars 1899, pour procédé de tannage rapide à l'acide picrique.

288 666 — 9 mai 1899. — Liesegang. — Procédé destiné à augmenter la solubilité de la dextrine.

237 017 — 4 mai 1899. — Meeds. — Certificat d'addition au brevet pris, le 14 mars 1894, pour l'utilisation du gaz provenant de la fermentation à la production des bicarbonates et du gaz carbonique liquéfié.

288 560 — 6 mai 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Procédé pour la préparation de colorants tirant sur coton.

288 561 — 6 mai 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Procédé pour la préparation de colorants acides.

266 999 — 6 mai 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 mai 1897, pour procédé pour la préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène.

288 646 — 8 mai 1899. — Société Weygang's Oil Products Company limited. — Fabrication d'huile siccatrice dans laquelle le pétrole entre pour la plus grande part.

267 099 — 3 mai 1899. — Giroux-Ploton. — Certificat d'addition au brevet pris, le 19 mai 1897, pour un nouveau genre de vaisseau d'acétification.

288 739 — 10 mai 1899. — Herson. — Procédé et appareil pour la pasteurisation des fromages.

- 288 763 — 12 mai 1899. — Rigg. — Mode de production de l'oxyde de zinc et du carbonate de zinc à l'aide de minerais ou autres matières contenant du zinc.
- 288 820 — 13 mai 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication des acides o- et d-dinitrotribenzylanilinesulfoniques et leurs homologues.
- 288 876 — 16 mai 1899. — Raison sociale : Dr Lorenz Nachfolger, Dr J. Lütgens. — Procédé et appareil pour sécher et transporter simultanément les superphosphates et d'autres matières.
- 278 530 — 15 mai 1899. — Wegelin. — Certificat d'addition au brevet pris, le 2 juin 1898, pour procédé et appareil pour l'obtention d'un noir de fumée de poids spécifique élevé.
- 288 776 — 12 mai 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la production de matières colorantes non mordancées teignant le coton en noir solide.
- 288 858 — 15 mai 1899 — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de la para-oxy-para-amido-ortho-oxydiphénylamine par fusion de l'acide para-oxy-para-amidodiphénylamine-ortho-sulfonique avec des alcalis caustiques.
- 288 855 — 25 mai 1899. — Menand. — Nouveau procédé de fabrication du malt destiné à la fabrication de la bière.
- 283 347 — 15 mai 1899. — Prost et Godard. — Certificat d'addition au brevet pris, le 22 novembre 1898, pour nouveau procédé de tannage et apprêt des cuirs et peaux.
- 289 082 — 23 mai 1899. — Eycken, Leroy et Moritz. — Nouvelles électrodes dont la combinaison forme un électrolyseur à usage quelconque, mais plus spécialement destiné à la fabrication électrolytique d'alcali et de chlore au moyen de chlorures alcalins.
- 289 100 — 23 mai 1899. — Mac Dougall. — Perfectionnements apportés à la fabrication des acides azotique, azoteux et sulfurique, ainsi que des oxydes d'azote.
- 288 999 — 18 mai 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Bayer. — Procédé pour la préparation des colorants de la série de l'anthracène.
- 289 128 — 23 mai 1899. — Société dite : Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation. — Procédé de production d'un noir direct pour coton.
- 288 984 — 23 mai 1899. — Cartier. — *Pasteurisateur Cartier*, pour la conservation de tous liquides ou aliments fermentescibles ou putrescibles, par leur cuisson et leur maintien en contact avec l'air ou les gaz stérilisés, dans un récipient hermétiquement clos.
- 289 016 — 19 mai 1899. — Denayser. — Nouveau procédé de fabrication de produits lactés et spécialement de cacao ou chocolats lactés.
- 289 143 — 23 mai 1899. — Société dite : Pratt Process Company. — Perfectionnements dans la fabrication de l'acide sulfurique.
- 289 264 — 27 mai 1899. — Michel, Wilhem et Richard. — Appareil destiné à l'électrolyse des chlorures alcalins.

- 220 446 — 25 mai 1899. — Julien. — Certificat d'addition au brevet pris, le 26 mars 1892, pour nouvelle machine destinée à produire, à une pression quelconque le mélange intime de substances liquides.
- 289 244 — 26 mai 1899. — Vidal. — Préparation d'un colorant bleu teignant directement le coton.
- 282 128 — 20 mai 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Certificat d'addition au brevet pris, le 13 octobre 1898, pour procédé pour produire les matières colorantes acides de la série du diphenyl-naphtyl-méthane.
- 289 221 — 26 mai 1899. — Caselmann. — Utilisation de déchets de caoutchouc à la préparation de dissolutions de gomme.
- 289 312 — 29 mai 1899. — Marks. — Procédé de dévulcanisation des déchets de caoutchouc.
- 289 303 — 31 mai 1899. — Vitrant-Hourdriaux. — Machine à agglomérer les poudres.
- 289 315 — 29 mai 1899. — Bechtold. — Procédé de fabrication d'extrait de chocolat vineux.
- 287 618 — 24 mai 1899. — Colas et Pillon. — Certificat d'addition au brevet pris, le 7 avril 1899, pour un procédé de conservation des beurres.
- 289 205 — 25 mai 1899. — Société J. Weber et Co. — Machine combinée pour laminer et découper le cuir.

AVIS

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

AVIS

Le laboratoire d'études et de recherches de l'Ecole de physique et de chimie industrielles sera ouvert comme les années précédentes le 2 novembre prochain. Depuis un an, une salle réservée à l'électrochimie et à l'électrometallurgie a été annexée à ce laboratoire.

Pour tous autres renseignements prière de s'adresser au surveillant-général de l'Ecole, 42, rue Lhomond.

OFFRES ET DEMANDES D'EMPLOIS

CHIMISTE connaissant parfaitement la savonnerie, l'épuration et le travail des huiles et des corps gras et leur extraction demande emploi de Chimiste ou Directeur technique en France ou à l'étranger. — Excellentes références.

Ecrire F. A. O., poste restante (Marseille).

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

Laval, Imprimerie parisienne. L. BARNÉOUD & Co.