

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° 120.

TOME X.

DÉCEMBRE 1899

LA FABRICATION DE LA GLACE

PROCÉDÉ HOLDEN

Le nouveau matériel pour la fabrication de la glace, dont nous donnons ci-après la description est très remarquable à plusieurs points de vue. Nos lecteurs constateront que grâce à la méthode nouvelle on arrive à fabriquer la glace pour le commerce au moyen d'appareils beaucoup moins encombrants que ceux usités jusqu'à ce jour. De plus les frais de fabrication se trouvent réduits dans une proportion très notable. Ce procédé est dû à M. Holden.

La fabrication du froid ne présente rien de particulier ; c'est le procédé bien connu à l'ammoniaque, tombé aujourd'hui dans le domaine public, et qui ne se différencie des appareils classiques de Carré que par des détails dans les dispositifs.

La partie véritablement originale et nouvelle réside dans la fabrication de la glace, dont les appareils sont réduits à leur plus simple expression. Dans tous les procédés employés jusqu'ici, le froid produit par l'évaporation de l'ammoniaque abaisse la température d'un liquide incongelable que l'on fait circuler autour des moules prismatiques en cuivre dans lesquels se forment les blocs. Le refroidissement obtenu dans ces conditions est forcément très long, car la glace se

forme surtout à la surface intérieure des moules et met un obstacle au refroidissement du centre qui reste liquide très longtemps. Les masses mises en jeu pour le refroidissement sont considérables, et c'est ce qui oblige à faire fonctionner les appareils d'une manière continue.

Dans le procédé Holden, dont la première installation vient d'être inaugurée le mois dernier à New-York, le liquide incongelable est supprimé, les moules sont supprimés et les blocs de glace sont fabriqués directement, avec une vitesse qui ne dépend que de la puissance de production de la machine.

Par la méthode usitée actuellement un matériel pouvant produire 100 tonnes de glace en 24 heures exige un local de 30 à 50 mètres carrés. Les frais de fabrication s'élèvent de fr. 8,25 à fr. 9,25 par tonne de glace.

Le nouveau matériel n'exige pour la même fabrication de 100 tonnes par 24 heures qu'un local de 15 mètres de long sur 8 mètres de large. Quant au prix de fabrication il est ramené à 2 fr. 50 par tonne.

Le système à l'ammoniaque utilisé dans cette fabrication est une combinaison des systèmes par compression et par absorption. Les défauts de ces deux méthodes s'y trouvent réduits à leur minimum, s'ils ne sont tout à fait supprimés.

Le matériel se compose de trois tubes verticaux

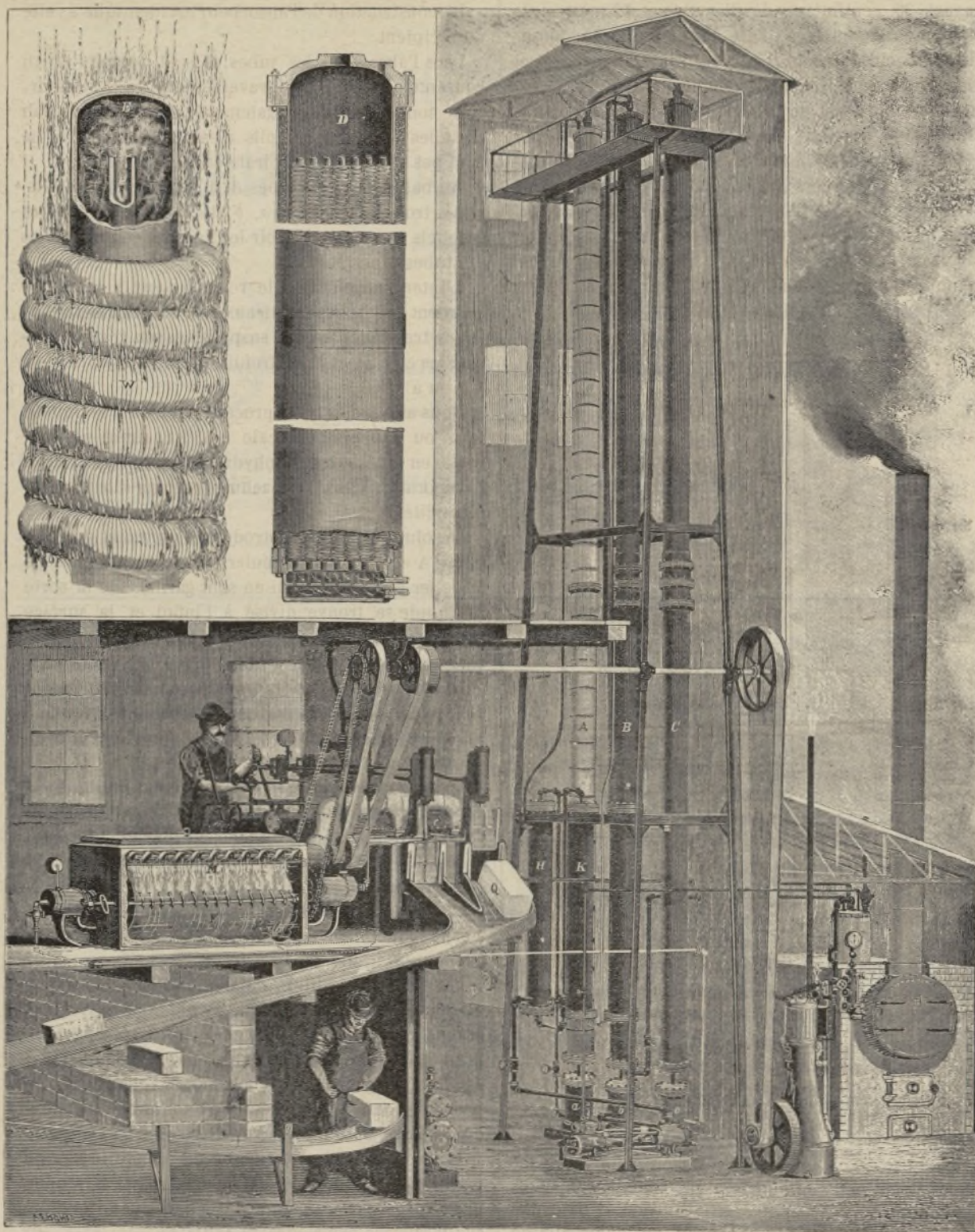


Fig. 1. — Fabrication de la glace (Procédé Holden).

ayant 30 centimètres de diamètre et 12 mètres de hauteur : l'alambic A ; l'absorbeur B ; le condenseur C ; deux tubes plus courts : l'interchangeur H et le refroidisseur K, puis la pompe à ammoniac T.

L'alambic A est un tube en fer forgé de 30 centimètres de diamètre dont l'intérieur est rempli par 36 tubes à vapeur bien clos de 2 centimètres de diamètre. Ces derniers tubes sont en communication l'un avec l'autre à la base du tube principal et s'étendent jusqu'à quelques centimètres du sommet (voir figure 2). Chacun des tubes conduisant la vapeur est entouré d'un revêtement fourni par un fil de fer qui l'enroule en spirale serrée.

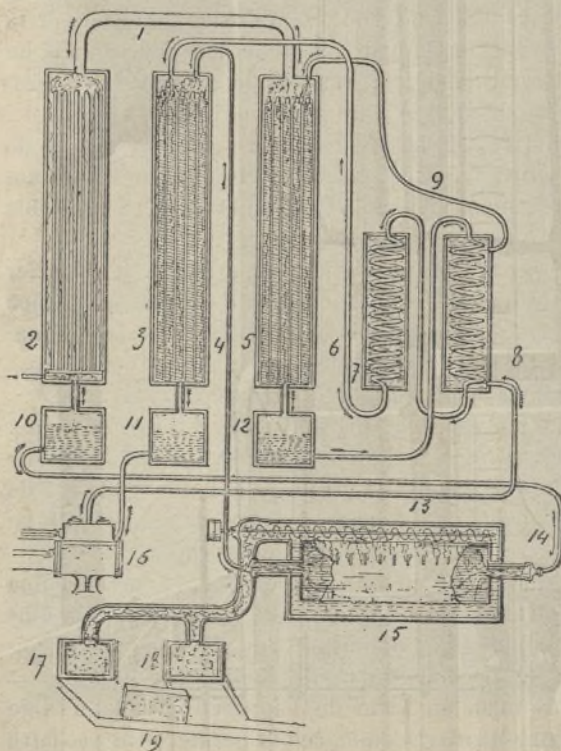


Fig. 2. — Appareil Holden.

1. Gaz ammoniac. — 2. Condenseur. — 3. Absorbeur. — 4. Gaz ammoniac. — 5. Colonne de distribution. — 6. Solution faible. — 7. Refroidisseur. — 8. Interchangeur. — 9. Solution concentrée. — 10. Solution d'ammoniaque. — 11. Solution concentrée. — 12. Solution faible. — 13. Solution concentrée. — 14. Solution d'ammoniaque. — 15. Cylindre de refroidissement. — 16. Poche à ammoniac. — 17. Presse à glace. — 18. Presse à glace. — 19. Bloc de glace détaché.

La vapeur est introduite dans chacun de ces tubes par un tube intérieur de 1/2 centimètre de diamètre qui s'étend sur toute la hauteur du premier comme le montre la figure 1.

La construction de l'absorbeur est identique à celle du récipient.

Dans l'absorbeur les tubes E sont remplis d'eau courante au lieu d'être traversés par de la vapeur.

Le condenseur est également garni d'un faisceau de tubes verticaux remplis d'eau mais ces tubes ne sont pas revêtus de la spirale en fil de fer.

Au bas des grands tubes A, B, et C se trouvent disposés trois tubes courts *a*, *b* et *c* appelés récepteurs lesquels servent à recevoir les liquides contenus dans les tubes supérieurs.

L'interchangeur H et le refroidisseur K sont simplement des tubes verticaux de 30 centimètres de diamètre contenant des suspensions au travers desquelles circule et est refroidie l'eau ammoniacale à 16° ou à 18° B.

Nous allons décrire le procédé par lequel la liqueur forte ou eau ammoniacale à 33° Beaumé est convertie en ammoniaque anhydre pure et prête à subir l'évaporation dans la machine réfrigérante proprement dite.

La solution forte est introduite au sommet du récipient A et on la laisse couler sur le revêtement de fil de fer et les tubes qui en sont garnis. De la sorte ce liquide se trouve divisé à l'infini et la surface exposée à la chaleur s'en trouve augmentée considérablement.

Les fils de fer en question étant en contact immédiat avec les tubes qu'ils recouvrent se trouvent échauffés et contribuent à augmenter de beaucoup la surface de chauffe.

Le gaz ammoniac se sépare librement du liquide à mesure que celui-ci s'écoule tout le long des spirales du fil de fer chauffé et il se dégage par un tube qui le conduit du sommet du récipient au sommet du condenseur C.

Là il se condense sur la surface des tubes verticaux à eau sous l'influence du froid produit par l'eau froide qui circule dans ces tubes.

Par cette disposition, la distillation de l'ammoniaque s'opère automatiquement et avec la plus grande régularité. On évite aussi le transport de l'eau (qui s'observe dans les machines à vapeur, par exemple) et par conséquent toute évaporation inopportune d'eau. Il en résulte que l'ammoniaque anhydre ainsi recueillie est pure à environ 90°.

Du récepteur, l'ammoniaque est conduite par un petit tuyau vers le cylindre réfrigérant dans lequel, par son évaporation, elle produit une couche de glace sur la surface extérieure du cylindre.

Le gaz ammoniac est alors conduit hors du cylin-

dre par l'orifice opposé et par un tube au sommet de l'absorbeur.

Retournons maintenant à la manœuvre du récipient A. La liqueur faible et chaude dont la force par suite de la distillation se trouve maintenant réduite à 18° environ se rassemble dans le récepteur *a*. De cet endroit elle est envoyée sous une pression de 25 kilogrammes par centimètre carré à travers un serpentin dans l'interchangeur H où elle abandonne son calorique à la liqueur forte et chaude qui traverse cet interchangeur pour être dirigée vers le sommet du récipient.

De l'interchangeur la liqueur faible passe à travers le réfrigérant K et de là au sommet de l'absorbeur B où elle rencontre le gaz ammoniac qui a été conduit directement à ce point après avoir accompli son rôle dans le cylindre frigorifique F.

La liqueur faible se divise alors sur les spirales en fil de fer de la même manière que nous avons indiquée pour la liqueur forte. Elle présente ainsi les meilleures conditions pour son absorption.

Quand la liqueur faible atteint ainsi le récipient *b*, elle a absorbé tout le gaz qu'elle est susceptible de prendre sous la pression et la température de l'absorbeur.

Elle a maintenant une force de 32° Beaumé. La pompe de compression T l'envoie à travers l'interchangeur H où elle absorbe le calorique à l'eau faible et chaude qui passe à travers le serpentin de l'interchangeur. De là elle passe au sommet de l'alambic pour être distillée de nouveau et passer encore par le cycle des opérations ci-dessus indiquées.

Par ce procédé on évite l'accumulation si ennuyeuse des gaz dans les cylindres réfrigérants.

La machine à glace dont nous nous occuperons maintenant peut produire 10 tonnes de glace par jour. Elle se compose d'une cuve d'eau de un mètre de profondeur sur autant de largeur et 2 mètres de longueur.

Au milieu de cette cuve tourne un cylindre F qui évolue sur des tourillons fixés sur les parois de la cuve.

L'ammoniaque anhydre est conduite dans le cylindre à travers un des tourillons, sur lequel il tourne, et cela en quantité suffisante pour que dans le fond du cylindre elle soit maintenue à une hauteur de 5 à 8 centimètres.

Comme le cylindre est continuellement en rotation, tout l'intérieur est maintenu humide et les parois intérieures sont recouvertes d'une mince couche d'ammoniaque qui s'évapore rapidement. Et comme le point d'ébullition de l'ammoniaque liquide est à

36° centigrade, il s'ensuit qu'il y a un écart de 35° centigr. entre l'ammoniaque et l'eau qui se trouve en contact immédiat avec l'extérieur du cylindre. Il en résulte que l'eau se congèle rapidement à l'extérieur du cylindre.

Cette eau congelée formerait très vite autour du cylindre une épaisse couche de glace si l'on n'avait eu soin d'y adapter un dispositif destiné à assurer son enlèvement.

Aussitôt que la couche de glace est formée, elle est enlevée par une armature de couteaux fixée sur un support *ad hoc*.

Au fur et à mesure que les couteaux enlèvent du cylindre ces raclures de glace celles-ci viennent à la surface de l'eau où elles sont saisies et rejetées de la cuve par un ringard spécial qui les pousse dans un tube qui les conduit vers les deux presses hydrauliques que montre notre gravure 2.

Entrée sous la masse sous forme de copeaux ou de rognures la glace ressort en briquettes compactes absolument privées de toute bulle d'air et susceptible d'être fendues dans tous les sens.

Les avantages de ce nouveau système, sans parler de l'économie, sont tout à fait remarquables. Grâce au peu d'espace exigé pour l'installation de ce matériel il est certain que beaucoup d'hôtels et de restaurants voudront bientôt en être pourvus.

La puissance de production de ce système tient à l'action directe de l'évaporation de l'ammoniaque sur le liquide à congeler et aussi à la faible épaisseur de la couche de la glace formée, épaisseur qui ne dépasse jamais un millimètre environ.

Grâce à cette fabrication directe, le volume d'une usine à glace du système Holden est vingt fois plus petit que celui d'une usine ordinaire à moules refroidis par circulation d'un liquide incongelable.

La mise en train de l'appareil complet n'exige qu'une heure et demie, ce qui permet de ne pas faire de grandes provisions d'un produit d'une conservation si difficile que celle de la glace, et de fabriquer chaque jour en proportion des besoins prévus, et seulement pendant le jour.

Appareil de dessiccation des matières solides dans le vide. — Ses emplois industriels.

De MM. DONARD et BOULET.

Dans un récent article (1) nous avons signalé la

(1) Voir *Revue de chimie industrielle*, 1899.

création de toute une série de nouveaux appareils pour le traitement des sous-produits résiduels de distillation, réalisant la dessiccation des matières solides dans le vide et l'extraction des matières grasses par déplacement. Ces appareils dus à MM. Donard et Boulet furent présentés en 1897 à la Société d'Encouragement et furent récompensés par une médaille d'or.

Parmi ces appareils se trouvait un appareil rotatoire à dessécher les matières solides dans le vide, basé sur des principes nouveaux et possédant sur les anciens systèmes similaires des avantages incontestables. Au premier de ces nombreux avantages on peut citer l'hygiène de certaines industries et spécialement des industries s'occupant de la dessiccation des matières organiques qui devien-



nent des foyers d'insalubrité par les odeurs malsaines qui se dégagent pendant cette opération.

L'emploi de l'appareil de MM. Donard et Boulet semblait donc s'imposer pour le traitement de ces différents produits ; cette prévision vient du reste d'être complètement justifiée et ces auteurs viennent de signaler à la Société d'Encouragement l'application tout à fait récente qu'ils ont faite de leur appareil à une industrie éminemment incommode par suite des odeurs infectes qu'elle produit : l'industrie de la dessiccation du sang.

Cette industrie est représentée à Paris par l'*Union de la Boucherie en gros de Paris* dont l'usine est à Aubervilliers et qui traite tous les résidus des abattoirs ; elle reçoit journellement

plus de 35.000 litres de sang frais qui est destiné à être desséché pour fournir un engrais de premier ordre. Pour obtenir ce résultat, le sang venant des abattoirs est coagulé par l'addition de sulfate de peroxyde de fer ; cinq à six kilos d'une solution de sulfate de peroxyde de fer à 51° B sont suffisants pour produire la coagulation parfaite de 200 litres de sang ; cette opération a également pour but d'empêcher la putréfaction de ce sang qui, à l'état naturel, ne se conserverait pas plus de douze heures. Ce sang étant coagulé, on le fait égoutter en le disposant dans des compartiments à claire-voie ayant généralement 3 mètres pour chaque dimension. L'eau que la matière renferme s'écoule claire de tous les points de la masse ; bientôt celle-

ci se comprime, s'affaisse et se fendille. Après trois semaines à un mois de séjour le sang a exsudé environ 15 à 180/0 du poids de l'eau qu'il renfermait.

C'est ce sang ainsi débarrassé d'une certaine quantité d'eau que l'on soumet à la dessiccation.

Cette opération s'effectue tantôt dans des tonnelles ou des fours à étages que traversent les gaz chauds provenant d'un foyer, tantôt dans des étuves ou des séchoirs chauffés à l'air chaud, tantôt enfin sur des plaques de fontes chauffées plus ou moins également. Quel que soit le procédé employé, il se dégage toujours des buées très odorantes par suite de la dessiccation même et des gaz infects dus à la décomposition partielle de la matière soumise à un chauffage irrégulier.

C'est précisément pour combattre ces inconvénients, inconvénients qui sont la source même de règlements de police sanitaire très stricts et qui se traduisent généralement par des installations coûteuses d'absorption de ces produits odorants, que l'*Union de la Boucherie en gros de Paris* a décidé de les supprimer totalement en installant l'appareil de MM. Donard et Boulet.

Cet appareil dont nous avons donné la description dans un précédent numéro répond en effet aux desiderata de cette industrie. La dessiccation s'effectue dans le vide à la température de 50° C. et cette température n'est pas suffisante pour produire un dégagement abondant de gaz odorant, néanmoins le déplacement des buées qui pourraient se former est presque nul puisqu'elle sont condensées à la sortie même de l'appareil ; enfin la facilité de maintenir une température parfaitement régulière empêche toute surchauffe et par suite toute décomposition de la matière organique azotée.

A l'usine d'Aubervilliers le travail est ainsi exécuté : Le sang coagulé et égouté est monté au moyen d'une chaîne à godet dans une trémie disposée au-dessus de l'appareil. On introduit le sang par charge de 5 mètres cubes, correspondant environ à 4.600 kilos de sang coagulé à 62 0/0 d'eau et représentant par suite 4.000 à 4.500 kilos de sang frais. En 6 heures, charge et vidange comprises, l'appareil de MM. Donard et Boulet peut amener cette masse à l'état parfaitement sec, ne contenant plus que 15 p. 100 d'eau et titrant 12 à 13 p. 100 d'azote. Il ne reste plus qu'à pulvériser ces produits, opération qui s'exécute dans un broyeur à meule verticale, complètement renfermé dans une caisse en bois, de manière à éviter toute production de poussière à l'extérieur.

Les résultats ainsi obtenus sont parfaits et l'usine d'Aubervilliers dont la production journalière est de beaucoup supérieure à celle que peut fournir un des appareils Donard a pu comparer avantageusement les bénéfices de ce procédé puisqu'elle est obligée de traiter l'excédent de sang qu'elle reçoit d'après les anciennes méthodes. Aussi devant la supériorité incontestable de l'appareil rotatoire à dessécher dans le vide, MM. les directeurs de cette usine n'ont pas hésité à abandonner complètement leur ancien matériel et ils ont décidé de monter le nombre d'appareils nécessaire à leur exploitation. C'est évidemment la meilleure preuve de l'efficacité de l'appareil de MM. Donard et Boulet dont les emplois se multiplient de jour en jour et dont la pratique industrielle devient de plus en plus importante.

Cette pratique en effet vient encore de se développer, et d'après les renseignements que M. Donard lui-même a bien voulu nous fournir, son appareil vient tout nouvellement d'être utilisé pour la dessiccation des *nivets* (déchets de boucherie) dans le but de les transformer en engrais. A cet effet, ces nivets sont préalablement dégraissés par ébullition puis ensuite desséchés au moyen de l'appareil rotatoire. On obtient ainsi une substance contenant environ 6,5 p. 100 d'azote et 4,5 p. 100 d'acide phosphorique ce qui permet de l'envisager comme un engrais recommandable.

Ces deux applications de cet appareil suffisent déjà certainement pour assurer à ce procédé tout le succès qu'il mérite et il est certain que le cercle de ses applications ne tardera pas à s'agrandir et cela pour le bien des industries, et de leur hygiène.

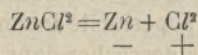
Préparation industrielle du zinc par l'électrolyse

L'application de l'électrochimie à la production industrielle des métaux a donné dans quelques cas spéciaux des résultats merveilleux ; c'est ainsi que le cuivre a pu être obtenu complètement par voie électrolytique. Le zinc au contraire n'a pas donné de bons résultats tant au point de vue économique qu'au point de vue travail industriel. En effet sa valeur commerciale est moins élevée que celle du cuivre et d'autre part son emploi à l'état chimiquement pur est très limité ; enfin la question

traitement présente des difficultés beaucoup plus considérables que certains autres métaux.

Néanmoins il existe des procédés industriels de traitement électro-chimique des minerais de zinc.

Un des plus anciens est le procédé de Siemens et Halske qui consiste à électrolyser une solution de chlorure de zinc.



On substitue parfois à cette solution une solution acide de sulfate de zinc. Cette solution de sulfate de zinc est obtenue par lessivage du minerai au moyen d'acide sulfurique étendu ; lorsque la concentration est convenable, cette dissolution est développée dans une cuve en bois, séparée en deux parties par une même cloison de bois. L'anode est en plomb et la cathode en zinc. Par suite du passage du courant, le zinc se dépose sur la cathode et la solution devient de plus en plus riche en acide sulfurique. Quand le liquide contient 10 0/0 d'acide libre on arrête l'opération et on utilise cette solution pour traiter le minerai de zinc.

L'emploi de cette méthode fut d'abord très restreint puis elle fut reprise par la « Smelting Compagnie of Australia » mais les résultats obtenus ne sont pas encore connus quant à présent, de telle sorte que l'on ne peut avoir aucune idée sur la valeur de ce procédé.

Un second procédé plus compliqué que celui de Siemens et Halske est le procédé d'Ashcroft. Il consiste à électrolyser une solution de chlorure de zinc obtenue par une méthode spéciale au minerai traité.

Le procédé d'Ashcroft est employé particulièrement pour le traitement du minerai de Broken-Hill (Nouvelle-Galles du Sud). Ce minerai est un sulfure complexe contenant environ 30 0/0 de plomb et 30 0/0 de zinc ainsi que de l'argent (25 à 30 onces à la tonne) et d'autres métaux en quantité beaucoup plus faible. Le traitement industriel de ce minerai est encore à l'étude et jusqu'à présent les procédés ordinaires n'ont pas permis de rendre ce traitement avantageux. Le travail électrochimique de ce minerai, dans le but d'en tirer le zinc, est le suivant : le minerai est d'abord concassé, trié et grillé ; on le soumet alors à l'action d'une solution de chlorure de fer (solution pouvant être remplacée par du sulfate de fer) ; cette solution dissout le zinc à l'état de chlorure de zinc tandis que le fer se précipite, le plomb, l'argent et les autres métaux restent inattaqués dans ces con-

ditions. On obtient ainsi une solution de chlorure de zinc ; on la débarrasse soigneusement du fer qu'elle renferme puis on l'électrolyse. A cet effet, on la fait passer dans une série de cuves électrolytiques possédant des diaphragmes spéciaux. Dans le compartiment des cathodes le zinc se dépose et la quantité que l'on obtient correspond à 1/3 environ de la teneur totale de la solution. Le compartiment des anodes est divisé en deux parties inégales ; dans la première partie qui représente le 1/3 de la surface totale, les anodes sont en fer, le reste est constitué par des anodes en charbon. Quelle que soit la nature de la solution, chlorure ou sulfate, il se forme au contact des anodes en fer un sous-sel qui se transforme en sel neutre par l'action des anodes en charbon. La plupart ainsi régénérée peut servir de nouveau pour le traitement du minerai.

Ce procédé bien que paraissant donner des résultats possède cependant deux gros inconvénients ; d'abord la nécessité d'employer des diaphragmes spéciaux, ensuite les interruptions de travail occasionnées par suite le dépôt d'oxyde de fer dans le compartiment des anodes.

Le troisième procédé utilisé pour la production du zinc est celui de Dieffenbach, utilisé en Allemagne. Le minerai traité est une pyrite que l'on soumet d'abord au grillage, puis est transformé en chlorure de zinc que l'on électrolyse : c'est le procédé qui jusqu'alors paraît fournir les résultats les plus normaux mais son exploitation est trop peu répandue pour juger utilement des avantages obtenus.

Ces procédés ont généralement de gros inconvénients et cela vient de l'emploi de solutions aqueuses nécessitant d'une part de haute tension et ne donnant d'autre part du métal que sous forme spongieuse.

Pour éviter ces inconvénients M. B. Loreny préconise l'électrolyse du chlorure de zinc à l'état fondu. Cet électrolyse se fait au moyen d'électrodes en charbon et maintenant la température assez haute pour que le métal se dépose à l'état fondu. Les essais qu'il a entrepris ont pleinement réussi, ce qui tient en partie à ce que dans ce cas la tension de décomposition est beaucoup plus faible. Les métaux étrangers, tels que le plomb et l'argent, étant isolés séparément, on peut ainsi obtenir du zinc assez pur. Quant au chlore qui se sépare de l'anode, on le fait passer avec de l'eau sur du coke porté au rouge ce qui donne de l'acide

chlorhydrique utilisé à nouveau pour le traitement des minerais de zinc grillés.

Ces procédés dont l'emploi est peu répandu ne constituent donc pas un avantage sérieux sur les méthodes chimiques connues si au prix de l'énergie on ajoute le salaire des ouvriers, les frais généraux, etc., etc., en présence des mauvais rendements obtenus, on constate que le bénéfice net ne vaut pas la peine d'utiliser ces procédés de fabrication.

En dehors de la préparation même du zinc on doit également envisager l'application du zinc à la galvanisation. Cette opération a pour but de recouvrir certains objets, en fer généralement, d'une couche de zinc, ou d'un alliage de prix, d'aluminium ou de magnésium. Electrolytiquement cette opération consiste à employer comme cathode l'objet à galvaniser, l'anode étant en chambre et l'électrolyte formé d'une solution de sulfate de zinc.

Cette opération présente des inconvénients du même ordre que ceux mentionnés dans la préparation du zinc et cette application n'est pas d'une telle importance pour que l'on envisage l'exemple des procédés électrochimiques comme étant un grand perfectionnement, de l'industrie du zinc.

Les méthodes employées pour le dosage du soufre dans le fer, la pyrite de fer, les scories, le charbon, le coke, l'asphalte, le caoutchouc et les mélanges épurants du gaz d'éclairage.

Par O. HERTING.

(Traduit de la *Chemiker Zeitung*, 20 septembre 1899).

Dans le *Repertorium der Chemiker Zeitung*(1), J. Thill publia une méthode de dosage volumétrique du soufre dans les fontes et aciers basée sur l'emploi de l'acide arsénique et mentionne que, en employant ladite méthode, on épargnerait beaucoup de temps.

Dans ces dernières années, on a publié un grand nombre de semblables méthodes qui sont basées sur ce principe, que les acides hydrogénés réagissant sur des composés sulfurés mettent en liberté de l'hydrogène sulfuré.

Je rappelle la méthode de Mead (2) qui décrit un

(1) *Chemiker Zeitung Repertorium*, 1899, 23-245 et *Zeitschrift Anal. Chemie*, 1899, 38-342.

(2) *Journ. Amer. Chem. soc.*, 1897, 19-594.

appareil d'absorption dans lequel le soufre dégagé du fer est recueilli dans la solution d'un sel de plomb.

Dans la *Chemiker Zeitung* (1), je signalais la méthode de Vood qui se base sur le fait que de l'hydrogène sulfuré qui se dégage du fer est absorbé par la solution d'un sel de cadmium et le sulfure de cadmium formé est titré à l'iode.

Toutes les méthodes qui s'appuient sur ce fait que le soufre du fer attaqué par un acide se dégage comme hydrogène sulfuré, donnent des résultats trop faibles, à moins que l'on prenne le soin d'intercaler un tube de combustion chauffé au rouge, en avant du vase d'absorption.

Rollet (2) fit le premier remarquer que par l'action d'acide chlorhydrique dilué sur du fer, seulement une partie du soufre se dégage sous forme d'un composé organique qui n'est pas oxydable par l'acide chlorhydrique bromé, le peroxyde d'hydrogène, etc.

F. Phillips (3) reconnut cette combinaison organique pour du sulfure de méthyle (CH_3)₂S et affirma que ce composé porté au rouge en présence d'hydrogène et d'acide carbonique est transformé en hydrogène sulfuré.

L. Campredon et Schulte (4) donnèrent des indications précises pour le dosage du soufre, indications basées sur les expériences de Rollet et Phillips.

Campredon (procédé Rollet-Campredon) conduit le gaz hydrogène sulfuré dans une solution d'acétate de zinc acidulée par de l'acide acétique et titre le sulfure de zinc avec un excès de solution $\frac{n}{1}$ d'iode ($\text{ZnS} + 2\text{I} = \text{ZnI}_2 + \text{S}$) et titre l'excès d'iode avec une solution d'hyposulfite de soude (indicateur : amidon).

Schulte reçoit le gaz hydrogène sulfuré dans une solution d'acétate de cadmium acidulée avec de l'acide acétique, déplace le sulfure de cadmium formé par du sulfate de cuivre ($\text{CdS} + \text{CuOSO}_4 = \text{CuS} + \text{CdSO}_4$) et transforme par calcination le sulfure de cuivre en oxyde de cuivre, d'après lequel est calculée la teneur en S (facteur 0.4041). Les deux méthodes sont exemptes de critique, le procédé Rollet Campredon exige moins de temps que la méthode Schulte.

(1) *Chemik. Zeit.*, 1897, 21-87.

(2) Rollet. — Société de l'Industrie minière.

(3) *Journal Franklin Institut.*, 1885.

(4) *Stal und Eisen*, 1897, 17-486.

Blair (1) a publié une très bonne méthode applicable au dosage du soufre dans le fer, pour l'exécution de laquelle il n'y a pas besoin d'appareils compliqués, mais laquelle, par contre, exige plus de temps que les précédentes : on dissout 5 gr. de fer dans l'acide nitrique, on ajoute 2 à 5 gr. de nitrate de potasse, on évapore dans une capsule en platine jusqu'à sec (j'emploie une capsule en porcelaine) et on calcine. On traite ensuite avec un peu d'eau et on ajoute un peu de carbonate de soude, on filtre et on lave avec de l'eau chargée de carbonate de soude.

On acidule le filtrat avec de l'acide chlorhydrique, on évapore à sec, on reprend avec de l'eau, on ajoute quelque peu d'acide chlorhydrique et on précipite à l'ébullition avec du chlorure de baryum.

Cette méthode convient pour des laboratoires dans lesquels on n'a pas à exécuter d'essais journaliers de soufre et là où l'on a le temps disponible.

Pour les analyses journalières de contrôle, il serait encore nécessaire de perfectionner — pour le dosage colorimétrique du soufre — l'appareil de Wiborgh de cette façon que également dans ce procédé le soufre total soit absorbé par le disque de cadmium sous forme d'hydrogène sulfuré.

Un de mes aides s'est déjà efforcé de construire un tel appareil sous forme maniable et pratique et il en sera parlé dans un prochain article.

De la teneur en soufre dégagé sous forme d'hydrogène sulfuré par attaque du métal par un acide, il n'est pas possible de déterminer quelle proportion de ce soufre se dégage sous la forme que je désignerai par « soufre organique » c'est-à-dire sulfure de méthyle. On peut dégager des résultats d'analyse de W. Schulte que de la teneur en soufre total, la teneur en soufre organique oscille, par exemple, dans une fonte blanche entre 7,2 et 52 0/0.

Dans une fonte grise, 5,4 0/0 du soufre total, étaient du soufre organique, dans un autre échantillon d'un pareil métal, la teneur en soufre organique atteignait même 51 0/0 de la teneur de soufre total, etc.

La méthode de Lunge (2) est encore actuellement employée pour le dosage du soufre dans la pyrite. Cette méthode consiste à éliminer le fer à l'aide de l'ammoniaque et à précipiter dans le filtrat l'acide sulfurique par du chlorure de baryum.

Kürter et Theil (1) ont donné des détails intéressants pour le dosage du soufre en présence du fer, en évitant l'élimination du fer.

Pour la pratique la communication préalable de Heidenreich (2) pour le dosage du soufre dans la pyrite en présence du fer est digne de fixer l'attention.

Heidenreich eut l'idée d'atténuer l'influence fâcheuse du ferrisulfate sur le sulfate de baryte en réduisant, avant la précipitation de l'acide sulfurique, le perchlorure de fer en protochlorure par du zinc, en filtrant et précipitant alors avec du chlorure de baryum : en opérant ainsi on obtient du sulfate de baryte blanc exempt de fer, si l'on a soin de tenir le vase dans lequel la précipitation s'opère, couvert et à l'abri de la lumière, par conséquent si on le protège de l'oxydation.

Mon aide Lenhardt a modifié cette méthode en employant du protochlorure d'étain comme réducteur du perchlorure de fer. L'avantage réside dans l'économie d'une filtration et la réduction a lieu à peine en 1/2 minute, tandis que la réduction par l'hydrogène (Zn) demande toujours 20 minutes ; — ce sont là de petits avantages, le praticien seul sait les apprécier.

En ce qui concerne le dosage du soufre dans les *cedres de pyrites grillées*, qui contiennent environ de 1 à 3 0/0 de soufre, je n'opère pas d'après la méthode de Lunge, je donne la préférence au procédé de déflagration décrit par Ledeleur (3) pour le dosage du soufre dans les minerais de fer (fusion avec Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH).

On traite les scories de puddlage et de réchauffage en vue du dosage du soufre, comme des minerais de fer.

Les scories de hauts-fourneaux sont, par contre, complètement désagrégées par l'acide chlorhydrique bromé et on peut opérer ainsi qu'il suit : 0 g. 5 attaqués par HCl bromé, évaporer à sec, reprendre avec HCl , filtrer SiO_2 et dans le filtrat qui contient le plus souvent peu de fer, précipiter par le chlorure de baryum.

Une analyse volumétrique de soufre de scorie de haut-fourneau peut être exécutée en 10 minutes en opérant ainsi : pulvériser finement dans un mortier d'agate 0 g. 5 de scorie que l'on introduit dans un vase de Erlenmeyer avec environ 150 cc.

(1) Journ. Amer. Chim. soc. 1897. 19-114.

(2) Taschenbuch für Sodafabrik, 1883. 90.

(1) Zeischer : Anorgan. Chim. 1899. 19-97.

(2) Zeitschr. : Anorgan. Chim. 1899. 20-283.

(3) Leitf. Eisenhütten-Laboratorien, 1895. 30.

d'eau chaude on ajoute un excès d'une solution $\frac{n}{10}$ d'iode, et ensuite environ 20 cc. d'acide chlorhydrique ; on agite environ 1 minute, et on titre immédiatement avec une solution $\frac{n}{10}$ d'hyposulfite l'excès d'iode.

En ce qui concerne le dosage du soufre dans le charbon le coke et l'asphalte on a maintes fois essayé de substituer d'autres méthodes à la méthode classique d'Eschka (comme par ex. fusion avec du peroxyde de sodium).

Cette méthode (de Eschka) a été modifiée vraiment par Hudeshagen (1) qui substitua à l'agent d'absorption un mélange de $MgO + Na^2CO^3$, un mélange dans lequel la soude était ou en totalité ou par moitié remplacée par de la potasse calcinée. Hodgson (2) donne dans son travail « sur le dosage du soufre dans l'asphalte » la préférence à la méthode d'Eschka, à cause de la simplicité du mode opératoire.

La méthode de B. Unger (3) est la plus recommandable pour le dosage du soufre dans le caoutchouc : 0 g. 5 de caoutchouc sont coupés en environ 100 petits morceaux, mélangés à 12 gr. de soude, le tout est calciné avec soin, le résidu est repris par de l'eau régale, évaporé pour séparer l'acide antimonique, le filtrat est précipité avec du chlorure de baryum et cette précipitation est répétée après fusion du précipité avec du carbonate de soude.

Mentionnons, pour terminer, la méthode de dosage du soufre libre dans les mélanges épurants du gaz d'éclairage. On emploie dans ce but la méthode connue de Willenz (4). Le procédé d'extraction par le sulfure de carbone donne des résultats trop élevés parce que ce réactif dissout en même temps les substances goudroneuses et autres matières extractives. Seule la transformation du S. en SO^3 donne des résultats exacts. La méthode est la suivante : La masse disposée en couche mince est séchée à 75° pendant 6 heures elle est ensuite finement pulvérisée de façon que tout passe à tamis de 400 mailles par centimètre carré et finalement la masse est reposée à l'air pendant 1 heure. 1 gr. de la substance ainsi préparée est alors épuisée dans un extracteur à l'aide

de sulfure de carbone. Ce dernier est éliminé par distillation et finalement le matras est traversé par un courant d'air chaud.

Le reliquat est additionné de HCl (1,19) et oxydé par quelques cristaux de chlorate de potasse à chaleur modérée, le chlore un excès et chassé et après avoir étendu avec de l'eau, l'acide sulfurique est précipité comme à l'ordinaire.

L. G.

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

Procédé Barbe.

Parmi les procédés qui n'emploient pas la méthode dite des *tonneaux tournants*, il convient de mentionner tout particulièrement le procédé de M. Barbe, il est assez récent et depuis 1889 qu'il est créé, il a donné d'excellents résultats aux différents industriels qui l'exploitent.

Ce procédé est surtout caractérisé par une manœuvre des appareils complètement automatique qui donne à la fabrication une très grande régularité.

Les cuves disposées en longues lignes parallèles ont 2 m. 25 de hauteur, 1 m. 15 de diamètre à la base et 0 m. 85 de diamètre à la partie supérieure. Leur capacité est d'environ 15 hectolitres ; elles renferment environ 260 kilogrammes de copeaux de hêtre enroulés en spirale, et dont la surface développée est de plus de 34 mètres carrés.

L'air arrive par la partie inférieure au moyen de boîtes perforées, disposées en croix et recevant l'air par une ouverture unique munie de douilles concentriques qui permettent de diminuer et d'augmenter l'arrivée de l'air suivant les besoins de la fabrication.

À la partie supérieure de l'appareil et sur un même plan horizontal se trouve au-dessus de chaque cuve un flacon d'un litre environ de capacité. Ce flacon communique par son goulot avec un système de canalisation qui grâce à un clapet spécial peut rester en communication soit avec l'air extérieur, soit avec un réservoir à air comprimé. Ce clapet se compose essentiellement d'un tube vertical, renflé au milieu de sa hauteur. Dans ce renflement se trouve une balle de liège d'un diamètre un peu supérieur à celui du tube. Cette balle de liège est soutenue par des griffes entre lesquelles l'air passe librement tant que la canalisation doit rester en communication avec l'atmosphère.

(1) *Chemiker Zeitung*, 1892. 16-1070.

(2) *Journ. Amer. Chimie soc.* 1898. 20-883.

(3) *Zertsh. Anal. Chimie*, 1885. 24-167.

(4) *Rev. chim. Anal. appl.* 1897. 5-2.

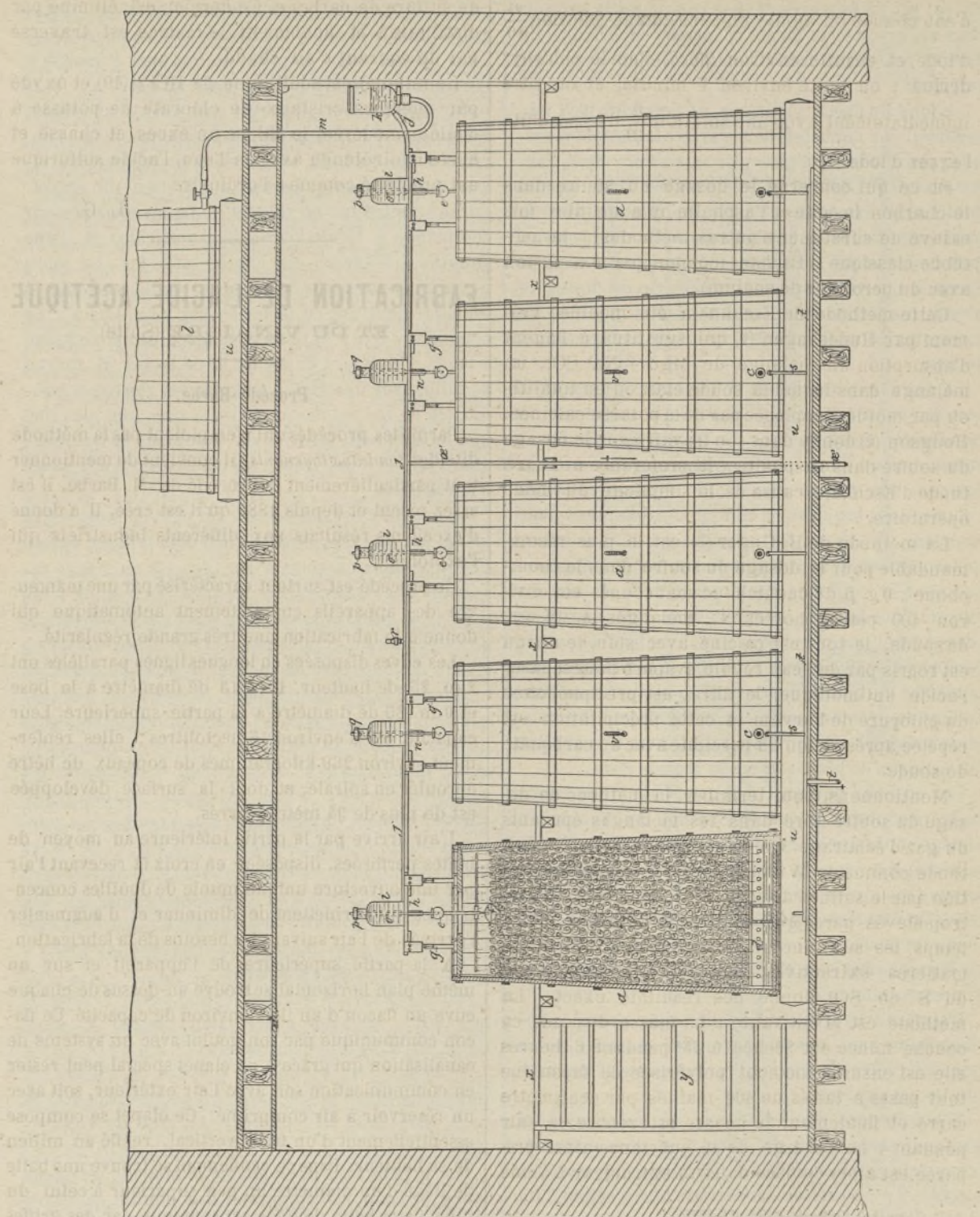


Fig. 1. — Fabrication du vinaigre, système E. Barbe.

phère; si l'on fait arriver l'air comprimé la balle de liège est projetée et ferme la partie supérieure du tube et intercepte toute communication avec l'air extérieur.

Le fond du flacon supérieur est percé de deux ouvertures, par l'une desquelles arrive le liquide à acétifier provenant d'un réservoir supérieur; dans l'autre ouverture passe la grande branche d'un siphon dont l'autre extrémité est mise en relation avec la partie supérieure de la cuve au moyen d'un tourniquet hydraulique; la hauteur de ce siphon dans le flacon se trouve à quelques centimètres en dessus du niveau maximum que peut atteindre le liquide. Ce niveau est du reste maintenu constant par un robinet flotteur.

La marche du travail est la suivante: Le liquide à acétifier venant de la cuve supérieure arrive par la canalisation spéciale dans les flacons supérieurs et atteint dans un temps plus ou moins long (dix minutes environ) son niveau maximum. Pendant ce temps l'appareil est toujours en communication avec l'air extérieur. Or, toutes les quinze et dix-huit minutes, le flacon est mis automatiquement en communication avec le réservoir à air comprimé et cela au moyen d'une balance hydrostatique dont nous verrons le fonctionnement plus loin. L'arrivée de cet air comprimé a pour but de produire une pression sur la surface du liquide et par suite d'amorcer le siphon. Le liquide s'écoule ainsi dans le tourniquet hydraulique inférieur qui le répartit également à la surface des copeaux de hêtre renfermés dans la cuve.

Ces copeaux qui sont recouverts du mycoderma acéti produisent la transformation du liquide en vinaigre et la durée de l'opération est calculée de telle manière que la transformation soit complète lorsque le liquide arrive à la partie inférieure de la cuve. On évacue le vinaigre produit au moyen d'un tuyau de décharge et on le conduit dans des foudres où il se refroidit et se clarifie pour être ensuite livré à la consommation.

L'appareil hydrostatique que nous avons mentionné plus haut constitue l'organe essentiel de ce procédé. Voici d'après l'auteur lui-même la description de cet appareil.

Il se compose d'un réservoir en cuivre *a* muni d'un indicateur de niveau d'eau *b* et d'un manomètre *c*. A la partie supérieure, il porte un clapet à soupape *d* s'ouvrant de haut en bas sous l'action d'un levier *e*, articulé au point *e'*, agissant sur la tige *f* dudit clapet, lequel porte une tubulure postérieure *g* perpendiculaire à son axe vertical qui est en commu-

cation directe avec la canalisation d'air de la vinification. Sur le levier *e* est fixé un timbre de sonnerie *g* sur lequel vient frapper un marteau *g'* monté à l'extrémité d'un levier *h* articulé au point *h'*. A la partie inférieure du réservoir *a* est adapté un clapet à soupape *d'*, semblable au précédent, mais s'ouvrant de bas en haut, lequel est actionné par un levier *e''* articulé en *e''*, agissant sur la tige du clapet, qui se termine par un robinet *f'*. Le levier supérieur commande à l'aide d'une tige verticale *i* et d'une goupille *i'* le levier du clapet inférieur. La tige *i* porte un contrepoids de rappel *j*; un contrepoids *j'* est également fixé au levier *e''* par une tige *j''*. Le compteur *k* fixé à la table de la machine est actionné à l'aide d'un levier *k'* par un fil de métal *k''* tourné au milieu sur une faible longueur en ressort à boudin; ce fil, qui est fixé au levier *e*, tire, lors de chaque mouvement, le levier du compteur et fait marquer celui-ci d'une unité; un petit contrepoids *r* sert à le rappeler.

La machine est montée sur un pied en fonte *m* fixé au sol par des vis; il est muni d'une table *n* consolidée par deux consoles *n'* sur laquelle est fixé le réservoir *a* par des pattes *o*; ce pied est venu de fonte avec deux grands bras *p*, *p'* et deux petits bras *p''*, *p'''*; à l'extrémité du grand bras *p* est articulé un levier *q* venu de fonte avec un collier *r* et une tige verticale *r'* munie d'un cliquet *r''*. Dans le collier *r*, est suspendu par deux tourillons diamétralement opposés un vase en cuivre *s* portant au centre un siphon à cloche *s'* muni d'un tube désamorceur *s''*. Ce levier est suspendu par son autre extrémité à une petite chaîne *t* passant dans la gorge d'une poulie *t'* et portant à l'autre bout un contrepoids de rappel *t''*. A ce levier est articulée une tige verticale *u* coulissant dans le levier *e* et portant à sa partie supérieure un cliquet *u'* et une goupille transversale *u''*; un fil métallique *v* muni d'un anneau sert d'arrêt au levier *q* et limite sa course ascendante.

Sur le bras *p'* est fixé une platine portant, articulé au point *x*, un petit levier compensateur *x'* muni d'une tige *x''* et d'un contrepoids *x'''*.

Le bras *p''* sert à supporter un vase en cuivre *x'*, muni d'un tuyau de décharge *x''*; ce vase reçoit l'eau de la balance et celle de purge du côté de l'admission.

Sur le petit bras *p'''* est adapté le système d'alimentation de l'eau, qui comprend une douille, à l'intérieur de laquelle est pressé entre deux rondelles de caoutchouc un disque en porcelaine percé au centre d'un petit trou dont le débit doit correspondre à la

marche de la machine; ce disque peut se changer à volonté en dévissant un écrou à oreilles y . Un robinet y^1 laisse entrer l'eau dans l'appareil qui est conduite par un tuyau y^2 dans le réservoir a ; un second robinet y^3 sert à purger le système d'admission au moyen de la pression intérieure du réservoir et en fermant le robinet y^1 .

Enfin, un tube plongeur z dont l'extrémité inférieure arrive jusqu'à un centimètre du fond intérieur du réservoir est en relation avec un tuyau z^1 qui forme une boucle dont le sommet arrive jusqu'à un mètre environ au-dessous du niveau de l'eau d'un baquet à flotteur placé à une hauteur conveniellle et revient à la machine où son autre extrémité se recourbe dans le vase s de la balance hydrostatique.

Fonctionnement. — Un réservoir à flotteur étant placé à une hauteur déterminée, mais variable en raison de la pression à obtenir, reçoit constamment de l'eau qui est ensuite amenée à la machine par un tuyau et le robinet y^1 , de là elle est conduite dans le réservoir a par le tuyau y^2 , après avoir traversé un disque percé d'un trou dont le débit est calculé. Le réservoir a étant fermé de toutes parts et rempli d'air, l'eau y comprime cet air au fur et à mesure de son arrivée, mais sous l'effet de la pression, de l'eau pénètre par le plongeur z dans le tuyau z^1 et le suit pour aller reprendre son niveau, et comme ce tuyau arrive à un mètre au-dessous du niveau de l'eau dans le flotteur, l'équilibre ne pouvant jamais être atteint, elle va se déverser dans le vase de la balance par l'extrémité du tuyau z^1 . Lorsqu'une certaine quantité d'eau y a été admise, le levier q s'abaisse jusqu'au bec du levier compensateur x^1 , ou il a été arrêté par le cliquet r^2 . Dans ce mouvement, il entraîne d'une certaine quantité le contrepoids t^2 et la tige u portant un cliquet u^1 qui fait basculer le levier h du timbre avertisseur.

L'eau continuant à arriver dans le vase s , lorsque celui-ci est rempli, le déclanchement se produit : le cliquet r^1 quitte alors le levier x^1 , qui décrit un arc de cercle, et dans ce mouvement, le levier q entraîne la tige u qui, par sa goupille u^2 fait abaisser le levier e du clapet à air d et l'air comprimé est aussitôt lancé violemment par la tubulure e et le tuyau e^1 dans la canalisation d'air de la vinaigrerie, où il fait amorcer tous les siphons des flacons; le mouvement se continuant, le levier e^2 du clapet inférieur d^1 est tiré par la goupille i^1 de la tige i et laisse échapper dans le vase s l'eau qui a agi et va ensuite se perdre en passant par le siphon s^1 . Lorsque toute l'eau s'est écoulée par le siphon s^1 , la balance revient à sa position nor-

male, entraînée par le contrepoids t^2 , j et j^1 ; les deux clapets s'étant refermés, une nouvelle compression s'opère et ainsi de suite, par intermittence.

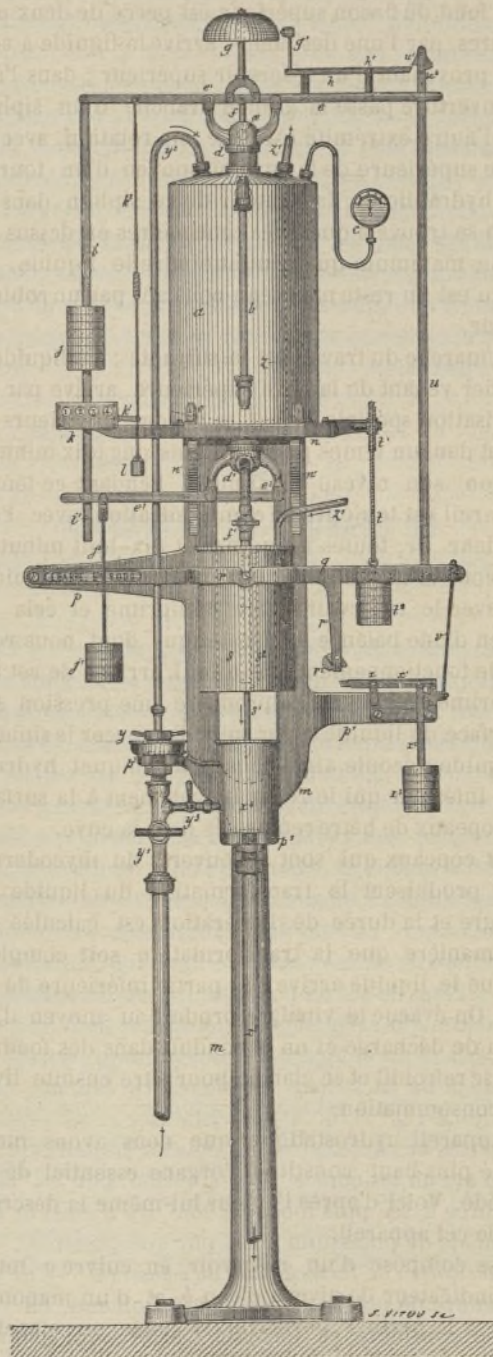


Fig. 2. — Appareil hydrostatique.

Ainsi comprise et exécutée la fabrication du vinaigre devient une opération méthodique et régulière. Ce

mode préparatoire possède entre autres avantages celui d'être peu dispendieux, d'exiger un personnel restreint puisqu'il ne s'agit que de surveiller les appareils ; de plus la perte par évaporation est réduite à son minimum ce qui permet d'obtenir un rendement plus avantageux.

Du reste, pour juger de la valeur du procédé de M. Barbe, il ne suffit que de faire remarquer que breveté en 1888, il fut de suite installé dans différentes régions, Lyon, Brest, Toul, Clermond-Ferrand, Bordeaux à Valence, etc. donnant déjà en 1892 un chiffre total de 514 cuves en fonctionnement et produisant journellement 200 hectolitres de vinaigre de table ; ce chiffre est actuellement de plus de 2.000 cuves et constitue le meilleur garant de la supériorité de ce procédé.

CH. FRANCHE.

(A suivre.)

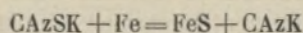
LE CYANURE DE POTASSIUM

SES PROPRIÉTÉS — SA FABRICATION — SES USAGES

Préparation du sulfocyanate de potassium. — Cette solution de sulfocyanate calcique est ensuite versée petit à petit dans une solution chaude de sulfate de potasse. On porte ensuite à l'ébullition dans des chaudières à agitateurs mécaniques. Le sulfate de chaux se précipite ou passe au filtre-pressé et les eaux-mères sont débarrassées des dernières traces de sulfocyanate de chaux qu'elles renferment par précipitation au moyen d'une solution de carbonate de potassium. La solution débarrassée entièrement du sulfate de chaux renferme donc tout le sulfocyanate à l'état de sel de potassium, plus du sulfate de potassium, du carbonate de potassium dont on a mis un excès et du chlorure de potassium provenant du sulfate et du carbonate employés. On évapore cette solution à 125° et on laisse cristalliser ; les sulfates, chlorures et carbonates de potasse cristallisent les premiers ou les enlève de la solution qui est alors évaporée à sec puis fondue à 300°. On a ainsi le sulfocyanate de potassium aussi pur que possible.

Fabrication de ferrocyanure de potassium. — Le sulfocyanure de potassium étant ainsi obtenu, on voit, si l'on considère sa formule CAzSK, que pour le transformer en cyanure de potassium, il faut lui enlever le soufre qu'il renferme. Plusieurs procédés peuvent être utilisés à cet effet ; celui recommandé par les auteurs consiste à employer un métal, le fer

par exemple, pour désulfurer le sulfocyanure. On a dans certaines conditions la réaction suivante :



Néanmoins cette opération qui en théorie paraît fort simple, a été longtemps la cause d'insuccès du procédé de MM. Günzburg et Tcherniac. Les nombreuses recherches qu'ils ont effectuées à cet effet les ont conduit à admettre les conditions suivantes pour assurer la bonne marche de l'opération :

Le sulfocyanate doit être absolument pur et sec.

Le métal (le fer) employé pour la désulfuration doit être exempt de rouille et d'impuretés.

Le mélange des deux substances doit être aussi intime que possible.

La température de fusion doit être de 450° et ne doit pas être au-dessus de 500° ni au-dessous de 350°.

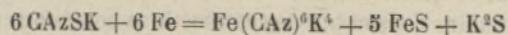
La masse fondue doit être maintenue pendant toute la durée de l'opération et même pendant le refroidissement à l'abri de l'air. Sans la stricte observation de ces conditions, l'opération ne donne pas ce que l'on peut en attendre et les résultats sont défectueux.

Voici comment on exécute ce travail :

Le sulfocyanate qui provient de l'opération précédente est fondu vers 300° ; on le pulvérise puis on le mélange intimement avec du fer pulvérisé. Le mélange est ensuite introduit dans des caisses métalliques M (fig. IV) fermant suffisamment. Le tout est alors porté dans une étuve à soufre dont la température est maintenue voisine de 450°. D'après la réaction précédente, il se produit du cyanure de potassium et du sulfure de fer. La masse refroidie étant lixiviée fournit alors une solution de ferrocyanure représentant environ 30 0/0 de son poids.

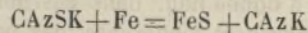
La théorie de cette opération a été longtemps discutée.

Gélis qui s'occupa de la question pensait que le ferrocyanure était le produit direct de la fusion d'après la réaction suivante :

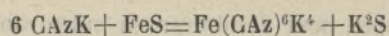


M. Chandelon émet au contraire l'opinion suivante.

D'après cet auteur, l'opération donnerait lieu à la réaction primitivement établie



et c'est seulement au moment de la lixiviation et par le fait même de cette opération que le cyanure de potassium réagissant sur le sulfure de fer donnerait du ferrocyanure d'après l'équation.



M. Hoffmann, tout en admettant cette manière de voir, fait simplement remarquer que les réactions de M. Chandelon facilement réalisables en petit seraient extrêmement difficiles en grand ce qui, d'après cet auteur, permettrait d'expliquer le rendement peu avantageux de 30 0/0 de ferrocyanure obtenu dans les meilleures conditions de travail.

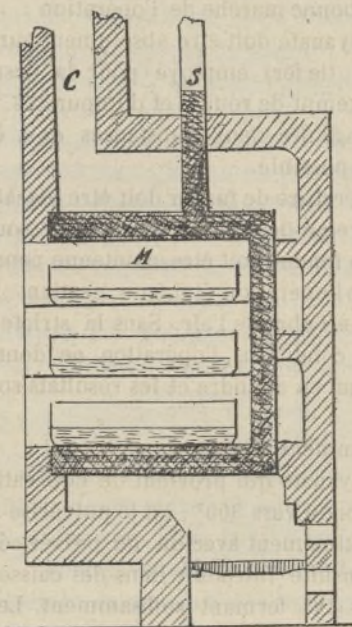


Fig. 4. —

Telle est la méthode générale de production industrielle des cyanures par les procédés dits « des sulfocyanures ». Comme on le voit, l'ensemble des opérations constitue un travail assez long et le produit final qui est le ferrocyanure de potassium ne répond pas tout à fait au but proposé : le cyanure de potassium. Il faut alors faire subir au ferrocyanure une nouvelle transformation pour obtenir le produit voulu, ce qui en augmente encore le prix de revient. Néanmoins l'ensemble de ces réactions constitue un progrès considérable dans l'industrie du cyanure de potassium et actuellement du moins, l'exploitation de ces procédés constitue une des solutions du problème.

Ce procédé a donné lieu, dans ces dernières années à de nombreuses recherches, des perfectionnements ont été proposés, des variantes ont été trouvées ; mais d'une façon générale, les nouvelles découvertes ont surtout été effectuées à deux points de vue spéciaux savoir :

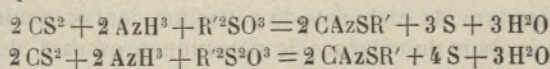
Perfectionnements dans la production des sulfocyanures.

Perfectionnements dans la transformation des sulfocyanures en cyanures ou ferrocyanures.

C'est ainsi que d'après le brevet 217.815 (1891), la Société Deiss et Monnier recommande de préparer les sulfocyanures par l'action du gaz ammoniac sur le sulfure de carbone mélangé de carbure gras, pétroles, huiles végétales ou minérales, alcools supérieurs, etc., dans la proportion de 30 à 50 0/0. Voici d'après la description du brevet comment il convient d'opérer. On mélange comme dans le procédé Gélis, le sulfure de carbone gras ou les analogues, dans la proportion indiquée plus haut. On fait arriver au moyen d'une pompe le sulfure ainsi préparé dans du sulfure d'ammonium qui a pour but de dissoudre le thiosulfocarbonate au fur et à mesure de sa formation ; le mélange est maintenu refroidi au moyen d'une circulation d'eau froide. Le thiosulfocarbonate se forme immédiatement. Quand la totalité du sulfure de carbone est combinée, on chauffe dans un appareil distillatoire. La solution sulfocyanique est concentrée et mise à cristalliser. L'hydrogène sulfuré qui se dégage est reçu dans un appareil où il est lavé dans l'huile à laquelle il abandonne le sulfure de carbone qu'il a entraîné. Un peu de sulfure d'ammonium qui s'est formé par l'action du gaz ammoniac sur l'hydrogène sulfuré est recueilli dans un récipient contenant de l'eau.

MM. le Dr Plemming et Sièpermann ont breveté un procédé de préparation des sulfocyanates par l'action du sulfure de carbone sur l'ammoniaque en présence du sulfite ou de l'hyposulfite dont on veut le sulfocyanure (Brevet français, mai 1895).

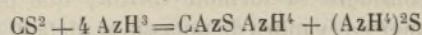
Les réactions d'après lesquelles se passeraient l'opération sont les suivantes :



L'opération s'exécute, d'après les auteurs, dans un récipient à agitateur mécanique et à la température de 120-130° sous pression.

Enfin les derniers éclaircissements sur la réaction de Gélis semblent avoir été donnés dernièrement par M. Hetherington, Zahortki et T. Conroy (Quesneville, mai 1896).

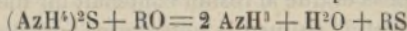
D'après ces auteurs, la réaction de Gélis.



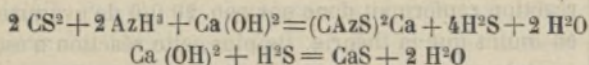
qui ne transforme en composé cyané que la moitié de l'ammoniaque mise en réaction ne constitue pas un procédé réellement économique de préparation

des sulfocyanures. Aussi ont-ils cherché à modifier dans un sens favorable les conditions d'opération.

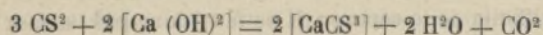
Le procédé général qu'il convient alors d'adopter consiste à régénérer l'ammoniaque en formant avec le soufre du sulfure d'ammonium un composé insoluble.



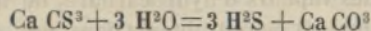
C'est ainsi que le peroxyde de manganèse, de chaux ont été proposés. La chaux paraît offrir le plus d'avantages et donne alors lieu aux réactions suivantes.



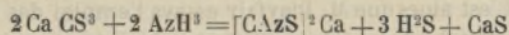
Indépendamment de ces deux réactions, les auteurs ont montré qu'il se formait également du thiocarbonate de chaux.



et que ce thiocarbonate de chaux pouvait réagir sur l'eau en donnant



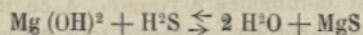
à moins que l'on opère en présence d'un excès d'ammoniaque



Il résulte de ces considérations que pour opérer sur une échelle industrielle, la réaction doit se passer en le sulfure de carbone, la chaux et l'ammoniaque. Dans ces conditions tout l'azote de l'ammoniaque est transformé en composé cyané (dans ce cas sulfocyanure) sans formation de produits étrangers.

Un autre avantage de ce procédé serait de diminuer la pression à l'intérieur des appareils, pression qui était due aux vapeurs ammoniacales, et qui était considérable.

Enfin un dernier perfectionnement signalé par M. Conroy serait d'employer au lieu de la chaux de l'hydrate de magnésie. Cet hydrate de magnésie absorbe sous pression l'hydrogène sulfuré et le dégage de nouveau au-dessous de 100° en donnant de l'hydrate de magnésie pouvant servir pour une autre opération.



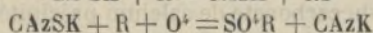
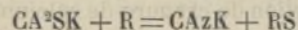
Beaucoup plus nombreux sont les perfectionnements apportés à la transformation des sulfocyanures et ferrocyanures.

M. Conroy qui s'est occupé de la question d'une façon toute particulière a fait une étude complète de ces procédés de transformations (Quesneville, mai 1896 ; — septembre 1898), cette étude très détaillée

montre bien l'importance de la question ainsi que les nombreuses idées auxquelles elle a donné naissance.

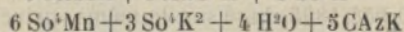
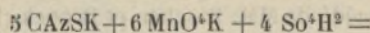
Si l'on considère en effet la formule du sulfocyanure de potassium CAzSK, on voit que théoriquement pour transformer ce sulfocyanure en cyanure, il faut lui enlever le soufre qu'il renferme.

Deux procédés généraux peuvent être employés à cet effet : les procédés de réduction avec formation de sulfure, et les procédés d'oxydation avec formation de sulfate.



Le second procédé est le plus ancien mais les différentes méthodes proposées pour son emploi n'ont pas permis d'en rendre l'utilisation industrielle.

Erlenmeyer proposa le premier l'oxydation des sulfocyanures par le permanganate de potasse en milieu acide



mais le prix élevé du permanganate ne permet pas son emploi industriel.

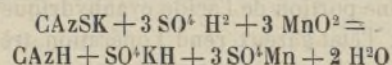
Parker conseilla l'électrolyse mais dans cette opération une portion de l'acide cyanhydrique se dégageant à l'état gazeux rend l'opération très dangereuse sans donner d'avantages sérieux.

Un autre procédé d'oxydation des sulfocyanates consiste à les oxyder par l'acide azotique. Ce procédé bien que donnant des résultats n'a pas eu beaucoup de succès néanmoins dans ces dernières années on est revenu à la question et quelques brevets intéressants ont été pris à ce sujet.

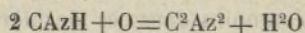
La société « The United Alkali Co Limited » d'après le brevet allemand 1088 — 1893-1896, opère cette transformation au moyen de l'acide nitrique de la façon suivante : Les solutions de sulfocyanures qui sont généralement employées sont celles de sodium ou de calcium, elles renferment environ 20 à 30 0/0 de sel sec. On place dans une chaudière hermétiquement close de l'eau ou ce qui est préférable l'eau-mère d'une opération précédente et l'on chauffe jusqu'à 95° environ. On agite alors ce liquide et l'on y fait couler d'une part la solution de sulfocyanate, d'autre part l'acide nitrique dont on règle l'afflux de manière que l'oxydant existe à tout moment en léger excès. Le soufre du sulfocyanure se dégage sous forme d'acide cyanhydrique. Les gaz et vapeurs qui se dégagent sont dirigés à travers un scrubber où elles rencontrent de l'eau chauffée à 80° qui retient l'acide

nitreux. Le mélange gazeux qui s'échappe de ce premier épurateur est composé de vapeur d'eau, d'oxyde d'azote, de gaz carbonique et d'acide cyanhydrique. On le dirige, après refroidissement, dans un appareil à absorption contenant dans un premier compartiment de l'eau froide qui retient la plus grande partie de l'acide cyanhydrique et laisse passer l'acide carbonique et l'oxyde de carbone. Un second épurateur contenant de l'eau de chaux retient le reste de l'acide cyanhydrique et de l'acide carbonique. La solution de cyanure de calcium séparée par le filtre du carbonate de calcium précipité est transformée en cyanure alcalin par double décomposition. Le gaz qui s'échappe du saturateur à lait de chaux est de l'oxyde d'azote que l'on transforme en acide azotique par les procédés appropriés. Quant à la solution d'acide cyanhydrique condensé dans la première partie de l'appareil on la neutralise par un alcali pour donner du cyanure alcalin.

Le procédé de MM. Raschen et Broock (brevet anglais 10.956-1895) basé sur le même principe consiste à oxyder les sulfocyanures au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et d'un oxydant minéral connu, chromate, peroxyde de plomb, de manganèse, etc.



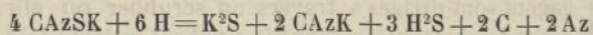
Il faut conduire la réaction avec beaucoup de soins pour que l'oxydation n'aille pas au-delà du point voulu et ne donne pas naissance à du cyanogène libre.



Les auteurs opèrent dans un récipient clos muni d'agitateurs; ils chargent la totalité du mélange oxydant dans lequel on fait arriver peu à peu le sulfocyanure.

Les procédés qui consistent à transformer les sulfocyanures en cyanures par réduction sont beaucoup plus nombreux et bien plus avantageux, aussi ce sont les seuls employés aujourd'hui dans l'industrie des cyanures.

Divers corps ont été de suite proposés pour cet emploi: l'hydrogène, les hydrocarbures, les métaux, etc. M. Playfair (*The Journal of the Society of Chemical Industry*, t. II, pages 14-16) qui s'est occupé de cette question l'un des premiers essaya tout d'abord de réduire les sulfocyanures au moyen d'un courant d'hydrogène d'après la réaction suivante:

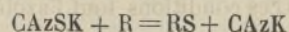


Il opéra sur de petites quantités de sulfocya-

nure placé dans un tube à combustion et chauffé au rouge. A cette température, l'hydrogène sulfuré commence à se dégager. Après l'essai terminé, M. Playfair trouva que 80 0/0 de sulfocyanure était décomposé et que le résidu contenait un mélange de cyanure et de sulfure de potassium; ces deux corps se trouvant à peu près en parties égales. Or dans l'équation précédente 116 de sulfure de potassium correspondent à 130 de cyanure: le produit de la réaction renfermait donc environ 20 0/0 de cyanure en moins que la théorie. De plus cette réaction n'est pas très avantageuse puisque l'on ne recueille que difficilement la moitié du cyanogène mis en expérience, le reste s'échappant à l'état d'azote. Enfin le cyanure obtenu est mélangé de sulfure dont il est difficile de le séparer. Il ne faut donc pas songer à l'emploi industriel d'un tel procédé.

M. Playfair essaya ensuite d'employer comme réducteur des vapeurs d'hydrocarbure, de naphte par exemple mais il ne put obtenir dans ces conditions du cyanure alcalin. Il arriva au même résultat en employant le charbon.

C'est alors que M. Playfair essaya l'emploi des métaux et les premiers qu'il choisit furent le zinc et le plomb. Ces métaux décomposent, en effet, les sulfocyanures soit en solution soit en fusion d'après la réaction générale suivante:



En opérant avec le zinc voici comment, d'après l'auteur, doit être conduit le travail.

Le récipient de forme particulière est en plombagine, on le place dans un fourneau, mais de telle manière que le haut du creuset dépasse le bord supérieur du fourneau de 2 à 5 centimètres. On commence l'opération par fondre le zinc en maintenant l'atmosphère du creuset réductrice au moyen d'un peu de charbon. Lorsque le zinc est fondu, on ajoute le sulfocyanure bien sec, soit froid, soit lui-même préalablement fondu. On agite le mélange et on continue l'opération jusqu'à ce que la masse devienne soudainement très épaisse et commence à rougir. A ce moment la réaction est terminée. Lorsque tout est refroidi, la masse se sépare facilement du creuset qui ne semble pas attaqué. Si l'opération a été bien conduite, la masse doit être de couleur gris perle; dans ce cas il ne se produit pas de sulfures solubles, sinon, et surtout si le creuset a été surchauffé il se forme en même temps que du sulfure de zinc insoluble, du sulfure de sodium ou de potassium soluble et cette perte peut atteindre 15 0/0 du cyanure obtenu. Une autre perte peut provenir de l'action de l'humidité

avec formation de cyanate et de carbonate alcalin, dont le poids peut être de 50/0 pendant toute l'opération. A ces pertes il faut encore ajouter celle qui peut provenir de la formation de cyanure double de zinc et de potassium par suite d'une température trop élevée; il est vrai que l'on peut remédier en grande partie à cet inconvénient en employant un excès de sulfocyanure non décomposé.

Ces considérations énoncées, on opère la lixiviation de la masse fondue; on obtient ainsi une solution de cyanure de potassium et le résidu qui est formé essentiellement de sulfure de zinc constitue environ les 65 0/0 de la masse fondue. D'après les essais mêmes de M. Playfair, voici la composition d'une semblable solution de cyanure de potassium:

Cyanure de potassium...	22 gr. pour 100 cc.
Cyanate — ...	3 gr. 06 —
Cyanure double de zinc et de potassium	1 gr. 55 —
Carbonate de potasse	0 gr. 74 —
Sulfocyanure de potassium	1 gr. 80 —

P. ROBINE.

(A suivre.)

REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

Nouveau mode de vernissage des bordures de papiers de deuil et des papiers d'fantaisie et papiers peints, par BLANCAN.

En ce qui concerne en particulier les bordures de deuil le procédé s'applique, quelle que soit la nature du dévissage et les matières qui le composent.

Ce nouveau vernissage consiste à appliquer, soit à la brosse soit au tampon, une composition formée de silicate de potasse et de sucre. Les proportions de ces deux éléments peuvent varier suivant le travail à effectuer, mais voici des proportions qui donnent de bons résultats:

Silicate de potasse.....	1.000 gr.
Sucre blanc ordinaire.....	450 »
Eau	250 »

Le sucre peut, d'ailleurs, être remplacé par la glucose, mais l'enduit est dans ce cas, un peu moins facile à appliquer et prend une teinte jaunâtre.

Le vernissage effectué par l'application de cet enduit aqueux, composé comme il est dit ci-dessus, présente sur les vernissages au moyen de vernis à l'alcool, ou

d'enduits alcalins à la gomme laque employés jusqu'ici:

Ce vernissage est plus économique, l'enduit sèche rapidement, il est indélébile et résiste parfaitement à la chaleur.

Préparation de l'ergotine, par M. GAUDIN.

Pour préparer l'ergotine (genre Yvon), M. Gaudin conseille d'opérer de la manière suivante:

On prend 500 gr. de seigle ergoté fraîchement pulvérisé, qu'on délaie avec 1 gr. 50 d'acide tartrique et 50 grammes d'eau de noir animal; on humecte cette poudre avec 50 grammes d'eau de laurier-cerise et quantité suffisante d'eau distillée; la poudre humectée est placée dans un appareil à lixiviation; après douze heures de contact, on déplace avec de l'eau distillée (3 litres environ), renfermant une petite quantité d'eau de laurier cerise dans le but d'empêcher la putréfaction si rapide du liquide.

La liqueur obtenue est évaporée au bain-marie en consistance de sirop en ayant soin d'agiter pour accélérer l'évaporation; elle est alors additionnée de 2 gr. 50 de carbonate de chaux; après douze heures de contact, on dessèche quelques centigrammes d'extrait afin de savoir la proportion d'eau qu'il contient à ce moment.

Applications industrielles de l'air liquéfié(1), par M. R. PITAVAT, Ingénieur civil des mines.

Il est à notre avis une façon bien simple de se faire une idée exacte de l'air liquide, c'est de le considérer comme la limite extrême de l'air comprimé; on conçoit alors facilement qu'il puisse être employé comme agent réfrigérant, comme force motrice et comme force explosible. D'un autre côté, sa composition indique suffisamment qu'il peut être une source d'oxygène, lequel comme on le sait à de multiples emplois. Mais la réussite de toutes ces applications dépend d'un facteur municipal qui est le prix de vente et par suite le prix de revient de l'air liquide.

La fabrication de l'air liquide est une question de combustible et de main-d'œuvre, la matière première ne faisant heureusement défaut nulle part. Un anglais M. Hampson, bien connu par ses travaux sur la liquéfaction des gaz, a construit un appareil avec lequel l'air liquide revient à 25 centimes par kilo. Un américain M. Franck Richards établit ce prix de revient en évaluant les frais divers d'une machine à

(1) L'aluminium n° 10.

détente, fonctionnant sans condensation, à 7 centimes 5 par cheval heure.

Dans l'usine considérée, 200 chevaux produisent 4 l. 500 d'air liquide par minute. Comme ces 4 l. 500 d'air liquide pèse approximativement 3 k. 600, les 200 chevaux en une heure, ou 200 chevaux-heure produiraient : $60 \times 3,600 = 216$ kilog. d'air liquide, de sorte qu'un kilogramme d'air liquide exige $\frac{200}{216} = 0,93$ cheval-heure.

Le cheval-heure coûtant 0 fr. 075, le kilogramme d'air liquide de revient $0,075 \times 0,93 = 0$ fr. 07, et le litre à $0,07 \times \frac{3,6}{4,5} \times 0$ fr. 056.

Le prix de revient américain est un peu faible, nous semble-t-il et nous prendrons plutôt 20 centimes comme prix de revient moyen de l'air liquide.

Comme pour l'acide carbonique liquide, la question du récipient joue un rôle important dans le commerce de l'air liquéfié. Ce fluide éminemment volatil et cette qualité qui est cependant la raison de son emploi suscite de graves difficultés lorsqu'il s'agit de le transporter du lieu de fabrication aux endroits où il doit être utilisé. On emploie pour cet usage un récipient dû au physicien Dewar; ce vase de forme sphérique est à deux parois concentriques qui se soudent à l'embouchure. On fait le vide dans l'espace compris entre les deux enveloppes et l'air liquide placé au centre est ainsi environné d'une sorte d'isolateur. Cette combinaison n'évite pas cependant une perte assez sérieuse par évaporation. Un chimiste autrichien a perfectionné cet appareil en recouvrant la face intérieure de l'enveloppe extérieure d'un amalgame d'argent destiné à réfléchir les rayons de chaleur qui peuvent venir la frapper. En outre la forme adoptée pour le vase est celle des deux cônes juxtaposés par les bases. Dans l'un et l'autre cas, le récipient est supporté par un cercle métallique.

La première application de l'air liquide a été son emploi comme agent réfrigérant, mais les savants estiment qu'en raison des difficultés de manipulation que suscite ce corps, cette application ne donne pas de brillants résultats. M. Hampson prétend même qu'à égalité de poids, l'air liquide a une puissance réfrigérante qui n'est pas supérieure à celle de la glace dont le coût est cependant moins élevé.

On vient de faire, paraît-il à New-York, dans l'hôpital de la Cité, des expériences avec de l'air liquéfié sur des malades atteints d'érésipèle et d'ulcè-

res. Il agit dans ce cas comme réfrigérant et cautérisant et les médecins peuvent pouvoir l'appliquer dans cet ordre d'idées.

Récemment, M. Hampson dans une conférence faite aux usines Boake, Roberts et Co, de Stratford, procéda à quelques expériences sur l'air liquéfié considéré comme source de force motrice et il démontra que la vapeur lui était préférable au point de vue, notamment du prix de revient. Nous ne suivrons pas le physicien anglais dans tous les détails de sa démonstration et nous conviendrons facilement qu'il a raison en l'état actuel des appareils créés pour utiliser ainsi le nouveau liquide. Mais nous croyons cependant que l'avenir lui donnera un démenti et que dans cette voie les applications de l'air liquide feront de rapides progrès. Il représente en effet une source d'énergie considérable sous un faible volume, il est facilement transportable en raison de sa volatilisation qui produit un abaissement de température suffisant pour maintenir la masse à un degré inférieur à celui de son point d'ébullition; pour la même raison il n'exige pas les lourds tubes d'acier éprouvés à 70 atmosphères comme ceux employés pour l'acide carbonique liquide.

Son utilisation s'impose donc dans tous les appareils où la question de poids joue un rôle important. M. Franck Richards nous apprend dans l'*American Machinist* que l'on a déjà fait des essais aux Etats Unis sur un tricycle. Le récipient d'air liquide est muni d'un détendeur spécial et l'air comprimé produit par la chaleur ambiante est reçu dans un petit réservoir mélangeur d'où il passe dans le cylindre du moteur. Avec une provision de 22 kilos d'air, un tel véhicule peut parcourir 13 kilomètres à l'heure pendant 7 heures et il est évident que ces résultats seraient plus importants si l'on pouvait réchauffer l'air avant son entrée dans chacun des cylindres du moteur.

L'air liquide a trouvé une application originale mais rationnelle comme explosif. De nombreuses expériences de laboratoire, ont démontré cette propriété; en se servant simplement de coton imbibé d'air liquide, M. Tripler de New-York a obtenu des effets dynamiques très puissants. Le docteur Lynde a expérimenté ce nouvel explosif, auquel il a donné le nom d'*oxylignite*, dans la mine de Pennsburg, près Munich. Il s'est servi de cartouches composées de de silice légère (terre d'infusoires) ayant absorbé une certaine quantité d'huile minérale. Au moment de l'emploi la pâte ainsi obtenue est mélangée d'air liquide et en enflammant les vapeurs d'huile miné-

rable qui se dégagent on obtient la volatilisation subite de l'air du mélange et la déflagration. Les résultats obtenus ont été satisfaisants, mais l'opération demande à être faite par les mains habiles car l'air liquide de la cartouche s'évapore rapidement, en 15 ou 20 minutes la cartouche n'est plus utilisable. Cet inconvénient ne fait pas présager un facile emploi du nouvel explosif dans l'art militaire.

Enfin l'air liquide peut servir à obtenir l'oxygène liquide par suite des différences de volatilité des deux éléments qui le composent. Par évaporation de la moitié d'une masse d'air liquifié, on obtient une concentration d'oxygène à 85 0/0 en poussant plus loin l'évaporation on ne serait pas éloigné d'éliminer presque complètement l'azote.

Nous avons montré les différentes tentatives d'applications industrielles de l'air liquide qui sont connues jusqu'à ce jour et on a pu voir que certaines de ces qualités sont chaudement discutées. S'il faut donner notre opinion personnelle, en terminant, nous dirons que nous croyons fermement en l'avenir de ce nouveau produit. Il a été essayé jusqu'à présent avec des appareils qui ne lui étaient pas destinés, mais lorsque on aura perfectionné ces appareils et que le prix de revient aura diminué encore, on verra surgir dans le domaine industriel une foule de demandes pour des usages encore insoupçonnés.

BIBLIOGRAPHIE

Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie, PAR DUJARDIN, SUCC. DE SALLERON.

M. Dujardin, vient de publier la 3^e édition de sa notice sur les instruments de précision concernant l'œnologie. Dans cette nouvelle édition l'auteur donne la description des appareils et des procédés d'analyse les plus pratiques mis à la portée des viticulteurs et des négociants.

L'auteur tenant compte des lois relatives au mouillage et au vinage et des instructions adressées à ce sujet aux laboratoires de l'état, par le comité consultatif des arts et manufactures, s'est préoccupé de mettre à la portée de tous les procédés recommandés par l'analyse des vins.

Complétée par un important chapitre consacré à l'examen microscopique des vins et de leurs maladies, cette notice sous sa forme modeste, constitue un véritable traité d'œnologie pratique, qui sera consulté avec fruit par tous ceux qui s'intéressent à l'œnologie et à l'analyse des vins.

F. J.

Essais du commerce et de l'Industrie,

PAR MM. CUNIASSE ET ZWILLING.

Dans un volume, qui vient de paraître chez Carré et Naud, MM. Cuniasse et Zwilling, chimiste au laboratoire municipal de Paris, ont trouvé le moyen de condenser dans 300 pages de texte, illustré de nombreuses figures, un résumé d'analyse qualitative et quantitative et un choix de procédés appropriés à l'essai des principaux produits commerciaux et industriels.

On comprend que dans un cadre aussi limité, étant donné le nombre et la variété des sujets traités dans ce volume, que les auteurs aient dû se borner au côté pratique des analyses courantes et qu'ils aient laissé de côté toutes les règles et considérations qui peuvent guider le chimiste dans ses conclusions; aussi, pour combler cette lacune, les auteurs ont-ils eu le soin, par des renvois bibliographiques, d'indiquer les ouvrages spéciaux à consulter.

A propos de l'analyse du lait, nous avons vu avec plaisir, par l'exemple analytique cité, que les auteurs ne déterminent pas la teneur du lait en eau, en retranchant le poids de l'extrait sec de 100, comme cela est indiqué dans les documents du laboratoire municipal et dans les « matières alimentaires » de Girard et Dupré, de l'encyclopédie Fremy, mais bien du poids de 100 cc. du lait, comme cela doit se faire logiquement.

En résumé, comme le dit M. Charles Girard, dans la préface consacrée à ce volume, le manuel d'analyse de MM. Cuniasse et Zwilling est un traité qui n'est ni trop élémentaire, ni trop savant, d'abord facile et pourtant précis, livre de classe et livre de laboratoire convenant aux jeunes gens qui se destinent aux laboratoires commerciaux et industriels; nous ajouterons qu'il sera pour les chimistes un aide-mémoire facile à consulter.

F. J.

Essai des matières textiles, PAR J. PERSOZ, (*Encyclopédie des aides-mémoires Léauté*).

Le conditionnement des matières textiles, soies, laines, etc., a pour objet d'établir, au moyen d'appareils spéciaux, et de certaines manipulations, la quantité pondérale des matières premières faisant l'objet des transactions commerciales. Le conditionnement comporte la détermination de la proportion des impuretés contenues dans les marchandises, le titrage et numérotage des fils, les essais au compteur d'appareils, etc.

Ces diverses opérations se font dans des établissements officiels, qui portent le nom de *conditions*; c'est à Lyon, en 1805, que fut créée la première condition officielle.

Grâce aux travaux de Talabot, de Persoz père et de M. Jules Persoz fils, directeur actuel de la condition des soies et des laines de Paris, les diverses opérations qui constituent le conditionnement ont été considérablement perfectionnées et le conditionnement, tel qu'il est pratiqué, rend les plus grands services aux industriels et aux négociants.

Les personnes, qui s'intéressent à la question des ma-

tières textiles, trouveront dans le livre que vient de publier l'encyclopédie des aides-mémoires Léauté, sous le titre « *essais des matières textiles* » les renseignements les plus complets sur les appareils et les procédés employés pour le conditionnement. Le nom de l'auteur, M. Jules Persoz nous dispense de faire l'éloge de cet aide mémoire.

F. J.

BREVETS D'INVENTION

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

289 482 — 1^{er} juin 1899. — **Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation.** — Procédé de production d'acides méthyl- ω -sulfoniques des amines aromatiques primaires et de combinaisons azoïques mixtes qui en dérivent.

En traitant par l'acide sulfureux ou par les bisulfites les dérivés anhydroformaldéhydiques des amines aromatiques primaires, représentés par la formule générale $RAz : CH^2$, il se forme des acides dont la constitution est représentée par la formule typique $RAzH \cdot CH^2 \cdot SO^3H$, dans laquelle R, indique un reste aromatique ; ces acides, qui sont désignés par le nom d'acides méthyl- ω -sulfoniques, sont des combinaisons bien caractérisées, se distinguant par leur grand pouvoir de cristallisation. Ils se dissolvent aisément dans des solutions de carbonate de soude ou dans des lessives alcalines.

La production de ces acides se fait, par exemple, en mélangeant énergiquement les combinaisons anhydroformaldéhydiques avec une solution aqueuse de bisulfites, en présence ou non d'un dissolvant convenable, tel que l'éther, le benzol, le toluol, etc.

On peut aussi produire aisément des combinaisons azoïques mixtes en copulant les acides méthyl- ω -sulfoniques avec des corps diazoïques et en éliminant ensuite le groupe $CH^2 \cdot SO^3H$ par traitement du produit azoïque formé, à l'aide d'alcalis, de carbonates d'alcalis, d'alcalis terreux ou d'acides minéraux. L'élimination du groupe $CH^2 \cdot SO^3H$ commence déjà à la température ordinaire et peut être complétée par un chauffage modéré. Dans la plupart des cas, il suffit d'opérer en vase ouvert sans pression élevée.

Ce procédé est d'une grande valeur pratique, car il permet de fabriquer, avec rendement presque quantitatif, des combinaisons amidoazoïques mixtes, c'est-à-dire dont les deux noyaux sont formés par différents radicaux.

Jusqu'ici, la production de tels dérivés amidoazoïques mixtes, dans la mesure où il a été possible de les obtenir, a offert de grandes difficultés. On sait que la méthode usuelle pour la production de dérivés amidoazoïques consiste d'abord à former des combinaisons diazoamidées et à les transformer en produits amidoazoïques par traitement

avec des amines. Même en employant dans ce procédé des dérivés diazoamidés mixtes, il en résulte pourtant des combinaisons amidoazoïques, contenant des noyaux égaux, les dérivés amidoazoïques mixtes n'étant formés par ce procédé qu'en petite quantité.

Au contraire, le nouveau procédé fournit nettement des dérivés amidoazoïques mixtes, la substitution du groupe amido par le groupe $CH^2 \cdot SO^3H$, ne permettant pas la formation intermédiaire de composés diazoamidés, tandis qu'elle n'empêche pas du tout la formation de dérivés azoïques.

289 925 — 15 juin 1899 — **Fouassier.** — **Fabrication des extraits tannants.**

Les copeaux de bois tannifères sont introduits dans une cuve en bois, à double fond, avec une quantité d'eau suffisante pour les baigner entièrement. La cuve porte intérieurement un serpentín en cuivre traversé par un courant de vapeur destiné à porter l'eau à l'ébullition. Au bout d'un certain temps, l'eau s'est chargée du tannin contenu dans le bois et la solution marque environ 1^o,5 à 2^o à l'aréomètre Baumé.

Les jus, ainsi obtenus, sont beaucoup trop faibles et il est nécessaire de les concentrer. A cet effet, on évapore dans les bassines chauffées soit à feu nu, soit à l'aide de serpentins à vapeur ; cette évaporation peut s'effectuer à l'air libre ou en vase clos et avec emploi du vide lorsqu'on voudra économiser le combustible. La station sera ainsi amenée à 15^o ou 20^o Baumé.

L'extrait, ainsi préparé, renferme les résines, les gommes et la matière colorante du bois, ainsi que d'autres impuretés qui pourraient nuire à leur emploi. Il est donc nécessaire de les clarifier et de les purifier : pour cela, on fait dissoudre, dans l'eau, du borate de chaux dans les proportions d'environ 1 à 2 kg. par hectolitre d'eau ; on laisse refroidir, puis on mélange cette solution avec l'extrait tannant, dans des proportions déterminées, soit environ par parties égales. Ces proportions peuvent d'ailleurs varier suivant le degré d'impureté des extraits tannants.

On agite de temps en temps les liqueurs en contact et il se produit un précipité qui entraîne au fond, les résines, les gommes, les matières colorantes et autres substances étrangères.

On laisse reposer, on décante, on filtre et il ne reste plus qu'à concentrer de nouveau la liqueur épurée, pour la ramener à une densité de 15 à 20^o Baumé.

L'extrait tannant est alors prêt à être employé.

289 426 — 31 mai 1899. — **Theilgaard.** — **Procédé de dévulcanisation de caoutchouc, gutta-percha, gomme élastique et substances analogues.**

L'objet de cette invention est un procédé de dévulcani-

sation de caoutchouc, gutta-percha, gomme élastique et substances analogues, qui consiste à soumettre la substance vulcanisée à un traitement au moyen de composés qui, en solution, ont la faculté de se combiner avec le soufre et surtout les terres alcalines.

Après avoir réduit du caoutchouc vulcanisé en morceaux d'une grandeur convenable, on le place dans un récipient approprié où il est traité par une solution de chaux ou d'une autre terre alcaline en quantité suffisante pour éliminer le soufre. On peut activer l'opération en élevant la température.

Lorsqu'on juge le procédé de dévulcanisation fini, on enlève la solution; après quoi, on lave et sèche avec soin le caoutchouc dévulcanisé.

289 435 — 31 mai 1899. — Culmer. — Méthode de traitement du pétrole et des résidus de pétrole en vue de fabriquer un fondant pour l'asphalte, et produit résultant de ce traitement.

Le résidu de 18 à 22° Baumé, dérivé de la distillation fractionnée du pétrole brut constitue une matière première convenable. Le résidu provenant des établissements pétroliers de Lima, Ohio (Etats-Unis d'Amérique) remplit aussi très bien le but qu'on se propose.

On verse, par exemple, 4.770 litres (environ 3.525 kg.) de résidu de pétrole, dans une chaudière ouverte, recouverte par une hotte de dimensions suffisantes pour capter les vapeurs qui s'échappent et les amener à une sortie convenable. La chaudière est chauffée à feu nu. Lorsque la température du résidu atteint, par exemple, 193° C., ce qui peut demander à peu près 8 heures de chauffage, la masse peut être avantageusement maintenue à ce point pendant le traitement.

La masse devient graduellement tranquille et, à 193° C., elle peut avoir perdu environ 181 kg. en poids.

Dans la masse chaude tranquille à 193° C., on injecte alors de l'air par un tuyau perforé convenablement branché et situé près du fond de la chaudière pour distribuer uniformément l'agent oxydant dans tout le liquide. Le tuyau à air est relié extérieurement avec une pompe de refoulement ou autre source d'alimentation.

Le traitement par insufflation d'air peut s'étendre sur une période de 40 heures, par exemple, divisée approximativement en une première phase d'une durée d'environ 32 heures, suivie par une seconde phase, ou phase finale, d'environ 8 heures. Le volume d'air injecté varie au fur et à mesure que le traitement avance, la quantité admise à l'heure variant de 184 mètres cubes à 142 mètres cubes pendant la première phase et de 113 mètres cubes à 85 mètres cubes pendant la seconde.

Sous l'influence de l'air, la masse s'épaissit graduellement, son progrès notable à cet égard marquant la fin de la première phase éventuellement, l'opérateur est obligé de diminuer l'insufflation. On observe également une augmentation de la chaleur interne de la masse. Pour la maintenir à une température uniforme de 193° C., par exemple, comme cela

se trouve souvent être désirable, on peut diminuer temporairement l'insufflation de l'air, bien qu'il suffise, en général, de diminuer le feu.

A la fin d'une période de 40 heures, pendant laquelle la masse, à une température de 193° C., a été exposée à l'action de l'air, elle aura perdu environ 3,5 à 4 0/0 en poids.

Le tableau comparatif suivant montre les changements qui s'effectuent en prenant comme exemple un essai réel d'échantillons, prélevés au début du traitement par l'air et à de certains intervalles après.

	Après heures :			
	0	16	32	40
Pétrolène	»	90,51	74,44	73,34
Asphaltine	2,50	8,03	23,46	25,14
Autres matières organiques. »	»	0,85	1,40	0,89
Minéraux	»	0,61	0,70	0,63
		100 »	100 »	100 »

Le résidu perd en pétrolène, mais il gagne en asphaltine et c'est ce changement marqué de composition qui permet au produit de servir de fondant.

Ce produit est non seulement précieux comme fondant de l'asphalte; il est susceptible d'autres applications très importantes lorsqu'on le combine, en diverses proportions avec l'*Unitaire*, minéral natif constitué par du bitume presque pur.

289 585. — 5 juin 1899. — Street. — Production de l'oxyde de chrome par électrolyse.

Si on substitue à la cathode en platine (que l'on a coutume d'employer), une cathode en mercure, en maintenant la température de l'électrolyte entre 70 et 80° C., on constate immédiatement la formation d'oxyde de chrome qui reste en suspension dans l'électrolyte. La réaction marche très bien et rapidement, favorisée qu'elle est par la nature de la cathode, par la circulation du liquide provenant, du fait de la température à laquelle il est soumis et du fait des bulles de gaz qui se dégagent, de la surface du mercure servant de cathode.

En partant d'une solution de chromate de soude, on peut, dans ces conditions, précipiter tout le chrome à l'état d'oxyde de chrome. L'épuisement est absolument complet, la couleur de l'électrolyte qui, au début était jaune, se modifiant peu à peu pour donner finalement une liqueur incolore qui est une solution alcaline plus ou moins concentrée, suivant le degré de concentration en chromate au départ.

On peut remplacer le chromate par le bichromate; le résultat final est le même.

En partant d'une solution de chromate, on peut, au fur et à mesure de la production de l'oxyde de chrome, alimenter le bain avec du bichromate, qui forme du chromate avec la soude libérée, cette alimentation n'ayant pour

limite que le degré de concentration de la lessive ou solution de soude que l'on veut obtenir.

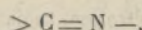
On peut également faire circuler successivement dans une série d'électrolyseurs la solution de bichromate. Cette solution entre à une extrémité de la série et ressort par l'autre.

La séparation de l'oxyde de chrome d'avec la solution de soude se fait par décantation après repos, ou tout autre moyen.

L'oxyde est ensuite lavé pour ne laisser que le minimum d'alcalinité.

289 602 — 5 juin 1899. — **Sachs.** — **Procédé pour la fabrication de produits de condensation de combinaisons aromatiques « nitrosées » et de combinaisons de méthylène.**

En combinant les produits nitrosés aromatiques avec des combinaisons contenant le groupe méthylène, on obtient des substances que l'on doit considérer comme des combinaisons dites *azométhimes*. Comme azométhime, on entend le groupe :



dont le caractère chromophore a déjà été signalé.

Comme *combinaisons de méthylène* entrent en considération toutes celles dans lesquelles la proximité d'un groupe d'atomes négatifs, comme CO, CN, NO², — C = C —, ou des alphytes, prête au groupe méthylène un caractère acide, en dehors des phénols, que l'on peut considérer comme agissant après s'être transformés en combinaisons de méthylène.

Comme *combinaisons nitrosées*, il entre en considération les dérivés nitrosés d'amines aromatiques secondaires ou tertiaires comme, par exemple, la nitrosodiméthylaniline et aussi les nitrosophénols.

La condensation de ces combinaisons se fait plus ou moins facilement ; dans certains cas, il faut les chauffer seules ou en solutions alcooliques ; dans d'autres, en présence d'alcalis ou par addition de chlorure de zinc.

Nous choisissons, entre tous, un exemple :

Exemple. — 17, 8 parties de nitrosodiéthylaniline et 11, 7 parties de cyanure de benzyle sont dissoutes dans de l'alcool en ajoutant un peu de potasse caustique ; la solution, jusqu'ici verte, préalablement un peu chauffée, vire au rouge foncé, s'échauffe fortement, quelquefois jusqu'à l'ébullition de l'alcool et une cristallisation commence en même temps. Après refroidissement, 90 0/0 du produit de condensation sont cristallisables, sous forme de superbes aiguilles d'un rouge écarlate et d'un brillant d'or, du point de fusion 111° C. La combinaison cristallise de l'éther acétique en de gros cristaux, comme des grenats d'un brillant d'or verdâtre.

L'analyse tend à attribuer à ce corps la formule :



La même combinaison se forme, si l'on chauffe les quantités données des deux composants et sans addition

aucune en bain d'huile jusqu'à ce que le dégagement d'eau soit terminé. La combinaison diméthylque correspondante est d'un brun rouge et son point de fusion : 90° C.

Les corps de cette série sont susceptibles de nombreux emplois industriels.

289 682 — 7 juin 1899. — **Hawliczek.** — **Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acétone.**

On peut employer comme matière première : le bois, la sciure de bois, la tourbe, ou toute autre substance organique analogue qui cède de l'acide acétique lorsqu'on la soumet à une distillation destructive ; on recouvre, on imprègne ou on mélange cette matière avec un oxyde, un oxyde hydraté ou un carbonate d'une terre alcaline ou des composés similaires de certains métaux lourds, ou avec leurs acétates ou des sels des mêmes groupes qui, lorsqu'on les chauffe, abandonnent leur oxyde ou leur carbonate respectif ; puis, on la soumet à une distillation sèche et destructive. Grâce à cette méthode de traitement du bois ou de substances du même genre, on trouve que l'acide acétique formé est directement et complètement, ou presque totalement converti en acétone.

Cet acétone se dégage sous forme de vapeur mélangée avec les autres produits volatils tel que le goudron de bois et l'alcool méthylique que l'on récupère par des appareils de condensation convenables et que l'on recueille. On sépare ces produits, liquides du goudron par décantation, après quoi, on sépare l'acétone de l'alcool méthylique par rectification.

Le charbon obtenu n'est pas inférieur à celui que l'on recueille par les moyens usuels ; si on désire un charbon d'une qualité exceptionnelle, toute contamination minérale peut être enlevée par lavage avec de l'eau acidulée.

Lorsqu'on fait usage de chaux ou de sels de chaux, il est préférable de les mélanger, de les enduire ou de les imprégner de la substance organique. Dans certains cas, lorsqu'on a recours à une imprégnation, cette opération peut se faire dans le vide.

Si on traite de la sciure de bois ou une substance analogue, au point de vue physique, il vaut mieux l'agglomérer avec de la chaux hydratée et faire avec le composé ou masse des blocs de dimensions convenables, avant la distillation.

289 627 — 6 juin 1899. — **Sargent.** — **Procédé pour la production d'explosifs nitreux.**

Voici les principales revendications de ce brevet :

1° Le procédé d'obtention du nitrate d'amidon consistant à éliminer l'humidité de l'amidon et à le soumettre à un bain de nitration à une température inférieure au point où la chaleur produite par la réaction rompt les granules d'amidon, de sorte que le produit consiste dans des granules ayant la même forme physique que les granules d'amidon primitifs et que, sa stabilité se trouve ainsi assurée.

2° Le procédé de production de nitrate d'amidon stable consistant à éliminer l'humidité de l'amidon par la cha-

leur sèche, en réduisant sa température au-dessous du point où ses granules se rompent dans le bain de nitrification, à mélanger ledit amidon avec ledit bain de nitrification, préparé et maintenu pendant l'opération à une température inférieure audit point, et à le purifier et le sécher ensuite de sorte que le produit consiste dans des granules intacts et que sa stabilité se trouve ainsi assurée.

3° Le procédé pour produire un nitrate d'amidon stable consistant à éliminer l'humidité de l'amidon, à refroidir l'amidon et à traiter ensuite l'amidon séché et refroidi dans un bain de nitrification, à une température telle que la rupture des granules ne se produise pas pendant la nitrification.

4° Le procédé pour produire du nitrate d'amidon, consistant à soumettre l'amidon séché à l'action d'un bain de nitrification ayant 4 degrés ou moins de 4, à diluer le mélange avec de l'eau en quantité suffisante pour amener son poids spécifique au-dessous de 1,30, à laver, à neutraliser et à sécher le produit.

5° Le procédé pour produire du nitrate d'amidon, consistant à sécher l'amidon jusqu'à ce qu'il soit matériellement débarrassé de l'humidité, à le refroidir dans des vases fermés, à le mélanger avec un bain de nitrification ayant une température maintenue, pendant l'opération, au-dessous de 4°, à laisser macérer l'amidon, à diluer ensuite le bain de façon que son poids spécifique ne dépasse pas 1,30 et à laver, neutraliser et sécher le produit d'amidon nitreux.

6° Le procédé pour produire du nitrate d'amidon, consistant à sécher l'amidon, à le placer séché, pendant qu'il est encore chaud, dans des vases fermés, à réduire la température dans les vases au-dessous de 4°, à préparer un bain d'acide nitrique et sulfurique, à réduire sa température au-dessous de 4°, à mélanger ledit amidon séché avec ce bain en maintenant, la température au-dessous de 4°, à laisser macérer complètement l'amidon, à diluer le mélange dans de la glace ou de l'eau, dans un appareil réfrigérant de telle façon que la chaleur ne fasse pas monter la température au-dessus de 4°, et à établir les proportions de l'eau ou de la glace de telle façon que le poids spécifique des acides dilués ne dépasse pas 1,30 ; à éliminer les acides dilués par l'abaissement de l'amidon nitreux et la décantation des acides à éliminer par lavage la plus grande partie des acides de l'amidon nitreux, à faire bouillir l'amidon nitreux avec une lessive alcaline suffisante pour maintenir une réaction alcaline distincte jusqu'à ce que les matières solubles soient dissoutes, à laver l'amidon nitreux avec de l'eau jusqu'à ce que la matière soluble se trouve matériellement éliminée et, finalement, à sécher pour obtenir le produit fini.

289 778 — 10 juin 1899. — Virneisel. — Procédé pour convertir l'amidon en sa modification soluble.

On mélange 1.000 kilogrammes d'amidon, de provenance quelconque, avec de l'eau à 60°, qui contient 2 pour cent d'acide sulfurique et qui est en quantité strictement suffisante pour transformer l'amidon en un lait épais.

Le mélange est ensuite chauffé à 55° et maintenu entre 50 et 55° jusqu'à ce que la conversion soit terminée. Puis, on agite l'amidon, on lave l'acide à l'eau et l'amidon neutre est ensuite soumis à l'action de la force centrifuge et séché.

On peut aussi, traiter l'amidon naturel, tel qu'il se trouve dans le grain des céréales : froment, avoine, orge, seigle, maïs, riz, etc.

Dans ce cas, on doit employer à une température d'environ 55°, la double quantité d'eau contenant l'acide sulfurique à 2 pour cent.

Au lieu d'acide sulfurique, on peut aussi employer d'autres acides minéraux ou organiques ; mais, l'acide sulfurique est généralement préférable à cause de son bon marché.

L'amidon transformé, pur, est exempt de dextrine, sucre, acides, alcalis ; il est complètement soluble dans l'eau chaude, ainsi que dans la lessive d'alcali froide et faible. L'amidon soluble, formant une solution claire, avec l'eau chaude, pénètre les substances fibreuses plus complètement que l'amidon ordinaire.

C'est pourquoi il peut s'utiliser de bien des manières dans les industries textiles et autres. La transformation de l'amidon des grains de blé est d'un grand avantage pour la fabrication des alcools, bières, sucres, etc., etc.

289 828 — 12 juin 1899. — Franck et Caro. — Perfectionnements dans la fabrication des composés de l'azote.

La forme sous laquelle le carbure est employé, n'a aucune importance spéciale ; il peut être à l'état formé (pur ou en combinaisons, ou mélanges), ou en voie de formation, ou dans l'état de mélange de formation. L'expression « carbure » s'appliquera donc ici à toutes les formes sous lesquelles on peut employer le carbure.

La matière première est obtenue en soumettant les carbures à l'action de l'azote (pur ou renfermé dans des mélanges ou combinaisons chimiques quelconques) ou, par exemple, de l'ammoniaque.

Cette matière est transformée en cyanure par la fusion, l'opération, peut être exécutée par l'emploi d'un fondant approprié (par exemple, des alcalis caustiques, des carbonates alcalins ou d'autres sels) que l'on peut ajouter à la matière de réaction, avant ou pendant la fusion.

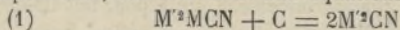
Dans le cas où la masse ne renferme pas une quantité suffisante de carbone, mise en liberté, par exemple, par les opérations précédentes, il est préférable d'en ajouter une proportion convenable.

Lorsque la matière à traiter renferme des composés de l'azote qui ne sont pas combinés avec un métal, par exemple du paracyanogène, il est nécessaire que cette matière contienne assez de bases pour combiner le cyanogène formé dans le cours du procédé.

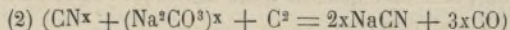
Lorsque cette quantité nécessaire de bases n'est pas contenue dans la matière, il est nécessaire d'ajouter une matière basique (par exemple des oxydes alcalins ou alca-

lino-terreux, ou leurs composés tels que la soude caustique, la potasse caustique, le carbonate de soude, le carbonate de potasse, la chaux, le carbonate de chaux, etc.).

Pendant la fusion du produit ci-dessus, par l'action de l'azote sur du « carbure » les combinaisons métalliques des cyanamides et du paracyanogène forment les cyanures correspondants, conformément aux équations suivantes :



et :



Il se forme donc des cyanures d'autres composés de l'azote en présence, par la destruction partielle des molécules.

Pour obtenir de la cyanamide au moyen du produit provenant de l'action de l'azote, il est préférable de laver ce produit à l'eau et d'expulser l'acide cyanhydrique par un acide, par exemple l'acide carbonique. La cyanamide qui reste en solution, peut ensuite être séparée par agitation avec de l'éther ou tout autre dissolvant approprié et par évaporation ou tout autre moyen convenable.

289 872 — 13 juin 1899. — **Boleg.** — Procédé d'obtention d'hydrocarbures aromatiques et d'huiles étherées, solubles dans l'eau et à émulsion facile et durable, ainsi que de diverses autres préparations solubles.

Les huiles pures minérales, les huiles de goudron et de résines solubles dans l'eau, conviennent comme produit basique, pour la production d'hydrocarbures aromatiques et d'huiles étherées solubles dans l'eau, ainsi que pour diverses préparations solubles ou émulsives employées jusqu'à présent et obtenues au moyen d'acides gras ou de savons gras, parce que, dans l'un comme dans l'autre cas, l'acide gras contenu exerce forcément une action nuisible et rend généralement impossible tout effet favorable.

D'un autre côté, il est démontré que rien n'est apte à lier les hydrocarbures aromatiques et les huiles étherées et à les faire valoir après leur transformation en produits solubles, d'une manière aussi complète et durable, que les huiles pures minérales et résineuses. Des solutions aqueuses de ce genre, à 50/0 seulement, répandent déjà une odeur beaucoup plus forte que les produits purs non dilués ; elles se conservent pendant des mois à l'air libre, même après avoir été chauffées au préalable, pendant 10 heures, de 40 à 65°, de sorte qu'on peut les employer très avantageusement et avec une économie considérable, dans des applications beaucoup plus nombreuses, que les produits purs.

On traite d'abord ces produits avec de la lessive caustique de soude et avec de l'air comprimé dans le but de les alcaliniser ; puis, on y ajoute des mélanges d'huiles minérales et d'huiles de résines pures, solubles dans l'eau, tout en continuant le traitement par l'air comprimé.

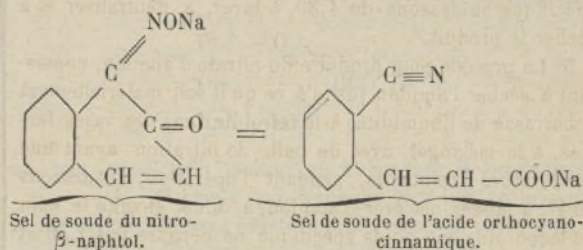
On traite ensuite ces mélanges dans un appareil distillatoire, pendant peu de temps et sous une faible pression.

Il en est de même pour la production de diverses préparations solubles dans l'eau, ou à émulsion facile et durable pour les applications les plus variées de l'usage interne, en mélangeant les substances à incorporer à des températures déterminées, mais variant suivant le cas, avec emploi d'air comprimé.

289955 — 15 juin 1899. — **Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Co.** — Procédé pour la préparation de dérivés orthosubstitués de l'acide cinnamique.

En chauffant les orthocresols (avantageusement sous la forme de leurs sels), on peut arriver à des produits orthodisubstitués de la série du benzène, le noyau de benzène contenant le groupe nitroso scindé.

En employant, par exemple, les sels du nitroso- β -naphтол, la réaction se fait de la manière suivante :



Au cours du procédé, il est avantageux de mélanger le nitrosonaphтол avec un agent indifférent pour modérer la vivacité de la réaction et pour empêcher une décomposition des substances.

EXEMPLE. — On mélange 10 kg. de nitroso- β -naphтол avec 100 kg. de sable et on chauffe rapidement à une température de 250°. Aussitôt que la couleur du mélange a viré au gris, la réaction est finie. On extrait la masse avec de l'eau et on obtient une solution brunâtre. En acidulant cette solution, l'acide orthocyanocinnamique se sépare sous forme de flocons jaunâtres. Par recristallisation dans du nitrobenzène, on obtient l'acide à l'état pur sous forme d'aiguilles incolores, du point de fusion 252-253°. L'acide orthocyanocinnamique, ainsi obtenu, est identique à celui obtenu par Drory.

En employant les autres orthonitrosonaphтоls et leurs dérivés, la réaction se passe d'une manière analogue.

De plus, en traitant les orthocyanodérivés avec des hypochlorites alcalins, ou avec des substances agissant, d'une manière analogue, on arrive aux orthoamido-dérivés correspondants. En employant, par exemple, cette réaction sur l'acide orthocyanocinnamique, on arrive à l'acide orthoamidocinnamique.

290 043 — 19 juin 1899. — **Raison commerciale : C. F. Boehringer et Sohne.** — Procédé de fabrication des produits de condensation provenant de l'alloxane et des phénols.

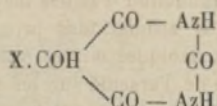
Les phénols et l'alloxane mis en présence d'agents de condensation appropriés se combinent facilement pour

donner naissance à des produits de condensation bien caractérisés. Comme agent de condensation, l'acide chlorhydrique paraît convenir spécialement; cependant, la réaction peut être effectuée aussi en présence d'acide sulfurique, de chlorure de zinc ou autres corps ayant des propriétés analogues.

Un nombre égal de molécules de phénol et d'alloxane se copulent ensemble; la marche de la réaction peut être expliquée en ce sens qu'il se produit une liaison entre le carbone de la fonction cétone de la molécule d'alloxane et le noyau du benzol, tandis qu'en même temps l'atome H, qui est mis en liberté de ce chef, se porte sur l'oxygène de la fonction cétone de l'alloxane.

On peut atteindre le même but aussi bien avec les phénols polyvalents.

Les corps, formés de cette manière correspondent au type suivant :



dans lequel X représente un radical phénolique, uni ou polyvalent, qui s'est appauvri d'un atome H.

Les corps de cette nouvelle classe se caractérisent par la capacité très nette de cristallisation qu'ils possèdent.

Les dérivés de la série des benzols sont facilement solubles dans l'eau chaude et encore assez solubles dans l'eau froide. Ils se dissolvent très facilement dans l'alcool. L'alloxane- α -naphтол est un peu moins soluble.

Les alloxane-phénols peuvent servir à divers usages industriels et autres; ils peuvent notamment être utilisés comme matière première pour la fabrication d'autres produits industriels.

290 101 — 20 juin 1899. — Magnier et Brangier. — Procédé de transformation du bois et de ses analogues : paille, ligneux, sciure de bois, etc..., etc... en dextrine, glucose et alcool.

On réduit le bois ou le ligneux en minces fragments, puis on le soumet, à la température de l'ébullition, à l'action de l'hypochlorite de calcium et de l'hydrate calcique dilués, pendant une heure ou deux. A la fin de l'opération, on ajoute un peu d'acide sulfurique jusqu'à ce que le liquide soit légèrement acide.

On traite ensuite la masse, à 100° C., par de l'eau acidulée par un mélange de 2 0/0 (calculé sur les matières premières mises en œuvre) d'acides sulfurique et phosphorique. Lorsqu'on juge l'attaque assez avancée, on introduit les matières liquides et pâteuses dans un autoclave où on les chauffe jusque vers 150-160° environ, pendant quelque temps; l'opération est d'autant plus courte que la température est plus élevée.

On neutralise alors la liqueur en introduisant, dans l'appareil même, la quantité nécessaire de carbonate de

calcium ou de baryum et, si l'on n'a en vue que l'obtention de dextroglucose, on ajoute à la masse, en vue de sa décoloration, de l'eau chargée d'acide sulfureux et un peu de zinc qui transforme l'anhydride sulfureux en acide hydrosulfureux, lorsque, l'appareil étant fermé, on le chauffe à nouveau pendant quelque temps.

Si, au lieu de glucose seulement, on a pour but l'obtention ultérieure de l'alcool et que la coloration brune du liquide soit négligeable, il est inutile d'employer l'acide hydrosulfureux.

Il suffit alors de provoquer le passage d'un courant voltaïque dans le liquide pour rendre fermentescible la plus grande quantité des corps intervertis et de mélanger au moût de cellulose un peu de moût contenant des matières albuminoïdes (betteraves, grains, etc.) pour obtenir le maximum de rendement.

Il est bien entendu que l'électrolyse sous pression, qui constitue le principe essentiel de ce procédé, peut être appliquée à tous produits non fermentescibles, capables d'être par lui transformés en sucre fermentescible et, par conséquent, en alcool éthylique.

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.

OFFRES ET DEMANDES D'EMPLOIS

CHIMISTE, Ex-préparateur de l'Université, cherche emploi dans laboratoire ou dans l'industrie.

S'adresser à M. A. Copalle, à Messac, Ille-et-Vilaine.

AVIS

Manière de fabriquer la laque d'huile végétale au moyen d'huile végétale chinoise (Woodoil) est communiquée par un homme du métier.

Offres sous K.O.3828, à Rudolf Mosse, Cologne.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

Laval, Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TABLE ALPHABÉTIQUE

Acétone. — Fabrication de l'huile d'acétone par le procédé Buisine, 142. — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'acétone, 359.

Acétylène. — Appareil producteur de gaz acétylène, 120. — Générateur à gaz acétylène, 300. — Acétylène dissous, 329. — Action de l'acide carbonique sur la flamme de l'acétylène, 332.

Acides. — L'acide méconique, 24. — Production d'acides aposafraninesulfoniques, 27. — Procédé pour la production d'acide chromique en partant des solutions de sel d'oxyde de chrome, par oxydation au moyen de l'électrolyse, 29. — Appareil à fabriquer l'acide acétique, 30. — Stereo-isomérisie des acides oléiques et élaïdiques, 53. — Acide sulfureux dans les vins, 54. — Fabrication de composés formaldéhydes de l'acide urique et de leurs dérivés alcoylés, 61. — Emploi de l'acide nitrique dans la fabrication de l'acide sulfurique, 112. — Fabrication de l'acide stannique, 116. — Procédé de préparation d'acide diamidodiphénylaminé monocarbonique, 117. — Appareil perfectionné pour la concentration de l'acide sulfurique par contact avec les gaz chauffés, 145. — Nouveau produit, non conducteur d'électricité, résistant aux acides, 146. — Purification de l'acide chlorhydrique, 147. — Procédé et appareils pour la fabrication de l'acide stannique, 179. — Préparation d'un acide sulfonique de l' α^1 - α^2 acétylnaphtylène, 181. — Appareil automatique de production du gaz acide carbonique, 182. — Appareil pour la fabrication de l'acide carbonique pur, 182. — Fabrication des acides uriques alcoylés, 210. — Fabrication des acides oxyméthylène uriques alcoylés, 212. — Fabrication d'acide acétique pur au moyen de lessives brutes d'acétate de chaux, 238. — Production de dérivés nitro-substitués d'acides oxydiphénylaminésulfoniques, 238. — Production d'un acide dinitrochlorobenzènesulfonique, 239. — Fabrication d'un acide paramidodiphénylaminésulfocarbonique, 242. — Purification de l'acide pyroligneux brut, 269. — Fabrication des acides o et p-dinitrodibenzylanilinesulfoniques et leurs homologues, 300. — Préparation de dérivés orthosubstitués de l'acide cinnamique, 361. — Production d'acides méthyl-w-sulfoniques des amines aromatiques primaires et de combinaisons azoïques mixtes qui en dérivent, 357.

Acier. — Influence de l'arsenic sur les propriétés mécaniques de l'acier, 110. — Fabrication de l'acier par le procédé Stockman, 144. — Méthodes employées en Angleterre pour la mise en dimension des aciers à outils ronds, 209.

Air liquide. — Applications industrielles, 354.

Albumine. — Procédé de fabrication de la lactalbumine, 180.

Alcool. — Perfectionnement dans le procédé de recherche de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, 8. — Dénaturation de l'alcool, 20. — Perfectionnements apportés dans la fabrication de l'alcool éthylique, 31. — Modération de taxe sur l'alcool pur, 142. — Procédé de recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux, 158. — Eclairage, chauffage et force motrice par l'alcool, 194. — Extraction de l'alcool des gaz des fours à coke, 234. — Alcool d'alfa, 291. — 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, 300. — Alcool solidifié, 330. — Appareil pour fabriquer l'alcool de bois, 334. — Procédé pour purifier l'alcool brut, 336.

Alfa. — Alcool d'alfa, 291.

Alliages. — Préparation électrolytique d'alliages métalliques, 24.

Allumettes. — Nouvelle matière ou allumette sans poison, particulièrement sans phosphore blanc, inflammable sur toute surface de frottement, 61.

Aluminium. — Aluminium cuivre boré, 23. — Dépôt électrolytique de cuivre sur l'aluminium, 54. — Argenture, dorure, cuivrage et nickelage de l'aluminium, 86. — Vernis spécial pour l'aluminium, 149, 233. — L'aluminium comme électrode, 297. — Action de l'aluminium sur les phosphates, 297.

Ambre. — L'ambre, 24.

Amiante. — L'amiante, 187.

- Amidon.** — Traitement de l'amidon en brasserie, 174. — Procédé pour convertir l'amidon en sa modification soluble, 360.
- Ammoniaque.** — Ferricyanure d'ammoniaque pur, 23. — Préparation de l'ammoniaque au four électrique, 24. — Constitution chimique de la solution ammoniacale, 312.
- Analyse chimique.** — Emploi des rayons X en analyse chimique, 104. — Analyse des dégras, 310. — Constitution chimique de la solution ammoniacale, 312.
- Appareils et matériel de l'industrie chimique.** — Bouteille inviolable qui ne peut être remplie qu'une seule fois, 26. — Moteurs à gazoline dans l'industrie minière, 53. — Exploseur dynamo à détente automatique et contrôleur de lignes, 59. — Pyromètre actinométrique, 83. — Appareil hydro-oxygénant, 91. — Les vis d'Archimède et les nouvelles hélices transporteuses Gandillon, 205. — Appareil de dessiccation des matières solides dans le vide, 340.
- Ardoisage.** — Ardoisage des cartons, 234.
- Argon.** — Tentatives en vue d'une « préparation artificielle » de l'argon, 25.
- Arsenic.** — Dosage de petites quantités d'arsenic dans les minerais de fer, manganèse, etc., et dans les produits d'art, 86. — Influence de l'arsenic sur les propriétés mécaniques de l'acier, 110.
- Asphalte.** — Fabrication de l'asphalte artificiel, 298.
- Assainissement.** — L'assainissement de Para (Brésil), 262.
- Azote.** — Mélange pour absorber l'azote, 23. — Fabrication de l'azote de l'air, 214. — Perfectionnements dans la fabrication des composés de l'azote, 360.
- Baryte.** — Procédé de fabrication de la baryte caustique au moyen du four électrique, 26. — Procédé de fabrication de la baryte, 57.
- Baryum.** — Perfectionnements aux procédés de fabrication des sels solubles de baryum, 148.
- Béton.** — Résistance du béton au feu, 174.
- Beurre.** — Procédé pour l'amélioration du beurre de qualité inférieure, 207.
- Bibliographie.** — Eaux-de-vie et liqueurs, par Rocques, 23. — Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse, par Riban, 114. — Pasteurisation des vins et traitement de leurs maladies, par Malvezin, 115. — Industrie du goudron de houille, par Jaubert, 116. — Nouveautés chimiques pour 1899, par Poulenc, 176. — Etudes et recherches sur le grain de blé, par Frichot, 177. — Connaissances pratiques pour conduire les automobiles à pétrole et électriques, par Michotte, 177. — Eclairage par l'incandescence, par Truchot, 210. — Dictionnaire de chimie industrielle, par Villon et Guichard, 210. — Les arbres à gutta-percha, 210. — Matières colorantes azoïques, par Jaubert, 210. — Dictionnaire des combinaisons de carbone, 266. — Mémoire sur les phosphates noirs des Pyrénées, par Levat, 333. — Parfums artificiels, par Charabat, 333. — Dujardin, OEnologie, 356. — Cogniasse et Zwilling. Essais, 356. — Persoz. Essais des textiles, 356.
- Bichromates.** — Fabrication du bichromate de soude, 118.
- Bière.** — Bière russe de ménage, 207.
- Blanc de Céruse.** — Procédé perfectionné pour la fabrication du blanc de céruse, 88.
- Blanchiment.** — Savon pour le blanchiment du linge, 53. — Blanchiment des textiles par le peroxyde de sodium, 232.
- Bors.** — Imprégnation du bois, avec durcissement simultané et diminution notable de sa combustibilité, 120. — Procédé d'imprégnation des bois, 269. — Procédé pour rendre les bois incombustibles, 296. — Procédé pour l'imprégnation des bois, 299.
- Briqueterie.** — Briqueterie moderne, 332.
- Bronzage.** — Poudres, vernis et laques pour la dorure, l'argenture et le bronzage, 44, 81.
- Bronze.** — Bronzes d'oxydes métalliques, 56.
- Camphre.** — Le cristalcamphor, 118.
- Caoutchouc.** — Procédé pour la dévulcanisation du caoutchouc, 56. — Procédés pour la production du caoutchouc artificiel, 212. — Caoutchouc artificiel de blé, 231. — Utilisation des écorces des arbres à caoutchouc, 267. — Diverses méthodes de préparation du caoutchouc, 329. — Dévulcanisation de caoutchouc, gutta-percha, gomme élastique et substances analogues, 357.
- Carbonate de zinc.** — Préparation du carbonate de zinc cristallisé, 23.
- Carbone.** — La sulfure de carbone, propriétés, fabrication, usages, 247.
- Carborundum.** — Fabrication du carborundum ou émeri artificiel, 61.
- Carbures.** — Perfectionnements aux procédés pour la fabrication des carbures métalliques, 88.
- Carbure de calcium.** — Carbure de calcium, 22. — Nouveau traitement du carbure de calcium, 61. — Carbure de calcium pétrolique dit « Le Soleil », 119.
- Celluloïd.** — Composition pour la fabrication du celluloïd, 300.
- Cellulose.** — Perfectionnements apportés à la fabrication du tétracétate de cellulose, 57. — Production d'une matière genre feutre avec de la cellulose, 214. — Préparation de l'oxycellulose et ses diverses applications, 295.
- Cérium.** — Séparation quantitative du cérium, 223.
- Céruse.** — Perfectionnements apportés à la fabrication de la céruse, 181.
- Charbons.** — Charbons anglais et charbons français, 54.
- Cheveux.** — Produits pour teindre les cheveux et la barbe, 116.
- Chimie industrielle.** — La chimie industrielle en Chine, 16, 109. — Essais industriels, 207.
- Chrome.** — Production de l'oxyde de chrome par électrolyse, 358.

- Cidre.** — Nouveau procédé de fabrication du cidre, 236.
- Ciment.** — Ciment métallique, 24. — L'hydrate de chaux dans le ciment de Portland, 208. — Usine à ciment fonctionnant à l'électricité, 264.
- Coke.** — Fours à coke, 24.
- Combustible.** — Le combustible liquide dans la marine, 233.
- Congrès chimiques.** — Congrès de chimie de Vienne, 15, 47, 112, 169. — Congrès des chimistes de l'industrie des cuirs et peaux à Copenhague, 274, 305.
- Conservation des aliments.** — Procédé de conservation des viandes, 25. — Recherche des viandes de cheval, âne, mulet dans les saucissons, 34. — Nouveau procédé de conservation des viandes et substances organiques alimentaires, 89. — Procédé et appareil permettant de concentrer et de stériliser, soit à chaud, soit à froid, à la pression atmosphérique dans le vide ou sous pression, les liquides soit naturels, soit artificiels, fermentescibles, les fruits frais, les légumes frais, les poissons, le beurre, le fromage, les œufs, les conserves alimentaires de toute nature, 149. — Nouvel extrait de viande anglais, 209.
- Corps gras.** — Appareils nouveaux pour le traitement des sous-produits résiduels de distillation réalisant la dessiccation des matières solides dans le vide et l'extraction des matières grasses par déplacement, 100. — Note pour préciser quelles sont les constantes et les indices que doivent présenter les matières pour les industries des graisses et des huiles minérales, 113. — Détermination du point de fusion des corps gras, 185.
- Couleurs.** — Couleurs vitrifiables, 21. — Nouvelles recherches concernant le pourpre de Cassius, 23. — Falsification des couleurs fines, 35. — Perfectionnements dans la fabrication d'un genre de couleurs, en toutes nuances et d'un émail pouvant s'y incorporer ou les émailler à froid, 89. — Couleurs sans huile ni vernis pouvant s'appliquer sur plâtre, ciment, pierre, fer, marbre, toiles et tous corps durs, 299. — La question des peintures mixtes au plomb et au zinc, 329.
- Courroies.** — Les courroies, 292.
- Cuir.** — Fabrication du cuir artificiel avec les déchets de cuir, 54. — Analyse rapide des bains d'alun et de sels employés par le hongroyage des peaux, 186. — Nouveau procédé de teinture sur cuir, 214. — Contributions à l'analyse des cuirs, 219. — Cuir artificiel perfectionné, 294. — Analyse des cuirs, 307. — Dosage des acides minéraux libres dans les cuirs, 309.
- Cuivre.** — Dosage du cuivre, désargenture et réargenture, 123. — La vérité sur la hausse du cuivre, 142. — Extraction du cuivre contenu dans l'eau des mines, 175. — Production du cuivre en 1898, 232. — Traitement des minerais de zinc ou de cuivre, 335.
- Cyanogène.** — Préparation du bromure de cyanogène, 22.
- Cyanures.** — Le cyanure de potassium, sa production industrielle, 226, 254, 280, 313, 350. — Fabrication de cyanures, 237. — Fabrication du cyanure de potassium, 241. — Fabrication des cyanures alcalins, 268. — Cyanure de potassium, 292.
- Désinfection.** — Procédé de préparation d'un nouveau produit désinfectant dénommé *Crésoforme*, 60.
- Diatomites.** — Les diatomites et leurs emplois, 290.
- Distillerie.** — Emploi des mucédinées en distillerie, 125.
- Dorure.** — Poudres, vernis et laques pour la dorure, l'argenture et le bronzage, 44, 81. — Argenture, dorure, cuivrage et nickelage de l'aluminium, 86. — Dorure chimique du verre à froid, 96. — Dorure et argenture chimiques de la porcelaine, de la faïence et du verre à chaud, 96.
- Eaux.** — Stérilisation des eaux par le procédé Bergé, 54. — Eau oxygénée et ses emplois, 129. — Eputation des eaux, 174. — Pouvoir développateur de l'eau oxygénée, 209. — Matières salines des eaux, 236. — L'eau à Para (Brésil), 262. — L'eau en tannerie, 310.
- Electrolyse.** — Procédé électrolytique d'oxydation, 26. — Formation d'eau oxygénée dans l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, 208. — Fabrication de substances inorganiques par électrolyse, 211. — Fabrication du papier métallique par la voie galvanoplastique, 213. — Chauffage électrolytique de substances non ou difficilement fusibles, pulvérulentes ou compactes, 239. — Oxygène obtenu par électrolyse, 292. — Production de l'oxyde de chrome par l'électrolyse, 358.
- Encre.** — Nouvelle encre à écrire, 118.
- Ergotine.** — Sa préparation, 354.
- Etain.** — Bronzage de l'étain, 21. — Importance de la préparation mécanique dans le traitement des minerais d'étain, 332.
- Ethers.** — Procédé de fabrication de nouveaux éthers de l'acide camphorique et produits nouveaux qui en résultent, 27. — Production de l'éther méthylque de l'acide anthranilique, 30. — Fabrication de l'éther diphenyltartrique, 57. — Fabrication d'éthers phénoliques basiques, 91. — Addition de tétrachlorure de carbone à l'éther de pétrole, 176. — Préparation des éthers neutres de l'acide phénylglycine-o-carbonique, 180. — Production de l'éther diméthylque de l'acide sulfurique, 266. — Préparations d'éthers de l'acide carbonique, 298. — Procédé d'obtention d'hydrocarbures aromatiques et d'huiles étherées, solubles dans l'eau et à émulsion facile et durable, ainsi que de diverses autres préparations solubles, 361.
- Explosifs.** — Procédé et appareil pour mesurer la force d'explosion et la puissance d'éclatement d'explosifs et de leurs mélanges, 58. — Nouvel explosif, 89. — Nouvelles substances explosives et déto-

- nantes à base de perchlorate d'ammonium, 90. — Fabrication d'un nouvel explosif, 118. — Perfectionnements dans la fabrication des explosifs, 145. — Perfectionnements dans les poudres sans fumée, 147. — Perfectionnements apportés au traitement des explosifs, 179. — Détonateur électrique de mines, 181. — Poudre de guerre sans fumée, 183. — Perfectionnements dans la fabrication de poudres de mines, 211. — Nouveau procédé de fabrication d'explosifs, 239. — Perfectionnements apportés aux explosifs, 263. — Fabrication d'un explosif pour armes à feu, 269. — Nouvel explosif et son procédé de fabrication, 299. — Dérivé explosif de la bromopierine, 330. — Production d'explosifs nitreux, 359.
- Extraits.** — Extraits tanniques au bisulfite de soude, 309.
- Fermentation.** — La fermentation sans levure, 17, 50, 155.
- Fonte.** — Décarburation de la fonte, 20.
- Formol.** — Recherche du formol dans les matières alimentaires, 33. — Formaldéhyde en tannerie, 69. — Accumulateur d'aldéhyde formique, 215. — Préparation de corps dérivés de l'acide formique, applicables en parfumerie et dans l'industrie, 302.
- Fourrures.** — Teinture des fourrures, 236.
- Fours.** — Four pour la fabrication de l'acide sulfureux au moyen de la combustion du soufre, 145. — Four électrique, 178. — Supériorité économique des fours à coke à cornues, 236.
- Fours électriques.** — Etude de matières hydrauliques au four électrique, 176.
- Fruits.** — Conservation des fruits, 146.
- Galvanisation.** — La galvanisation électrique Duquesne de Pittsburg, 331. — Appareils pour galvaniser des objets en grande quantité, 335.
- Gaz.** — Utilisation des gaz des hauts fourneaux, 55. — Appareil pour préparer le gaz d'huile, 178. — Emploi de la limonite et de la boue Weldon dans l'épuration du gaz d'éclairage, 231. — Préparation du gaz à l'eau, 329. — Appareil pour la fabrication des gaz d'huile, 336.
- Gélatine.** — Essai commercial de la gélatine, 264. — Différence entre les points de solidification et de fusion de solutions de gélatines, 332.
- Glace.** — Fabrication de la glace, 337.
- Goudron.** — Procédé permettant de rendre solubles dans l'eau les huiles de goudron, 28. — Production d'un nouveau goudron avec le genêt épineux, 270.
- Hauts-fourneaux.** — Nouveautés dans les haut-fourneaux, 265.
- Homatropine.** — Préparation de l'homatropine, 54.
- Huiles.** — Perfectionnements apportés dans le traitement des essences en général, dites siccatives, 28. — Blanchiment de l'huile de lin, 53. — Neutralisation et décoloration des huiles traitées par le sulfure de carbone, 84. — Raffinage des huiles, 148. — Rendement industriel des principales graines oléagineuses suivant leur nature et leur
- lectrolyse de la carnallite, 117. — Procédé et appareil pour préparer les métaux et du chlore en partant de minerais mélangés, 177. — Procédé pour braser ou souder les métaux, 178. — L'état de combinaison du carbone dans les fontes, fonte-
- Hydrogène.** — Fabrication électrolytique de l'oxygène et de l'hydrogène, 173.
- Hydrologie.** — Emploi des matières colorantes dans les recherches hydrologiques, 121.
- Hygiène.** — Hygiène des industries chimiques, 138, 165, 193.
- Industrie textile.** — Emploi des savons de résine dans l'industrie des textiles, 47. — Emploi du tétrachlorure de carbone dans l'industrie textile, 297.
- Iodoforme.** — Perfectionnement dans la préparation de l'iodoforme, 29. — Diverses propriétés de l'iodoforme, 331.
- Lait.** — Conservation du lait, 298.
- Lampes.** — Les lampes à acétylène américaines, 36. — Lampe à vapeur d'hydro-carbure, 177.
- Laque.** — La laque et l'art du laqueur, 70. — Rôle de l'oxydase dans la formation de la laque japonaise, 73.
- Levures.** — Procédé électrolytique de préparation de la levure, 169. — Décomposition physiologique des levures pour la transformation des composants obtenus aux produits industriels, 241.
- Linoléum.** — Fabrication du linoléum, 325.
- Lubrifiants.** — Le lubrifiant Grenier, 329.
- Manchons.** — Manchons à incandescence renfermant de l'oxyde de sodium.
- Marbre.** — Marbre artificiel, 21.
- Matières colorantes.** — Procédé pour la production de matières colorantes nouvelles dérivées de la naphthazarine, 27. — Procédé pour la production de nitramines monohalogénées aromatiques et de matières colorantes qui en dérivent, 60. — Procédé pour produire des matières colorantes acides de la série du diphénylnaphtylméthane, 88. — Production de nouvelles matières colorantes pour laines dérivées de la paraphénylène-diamine, 180. — Préparation de nouvelles matières colorantes substantives noires, 213. — Colorants directs pour fibres végétales, 242. — Procédé pour la production de matières colorantes azoïques, 271. — Industrie des bleus Crevoisier, 296. — Préparation de colorants teignant directement le coton en noir intense, 297.
- Mercerisage.** — Mercerisage des fibres textiles, 224.
- Mercure.** — Recherche du mercure dans les produits des vignes traitées avec les bouillies mercurielles, 231.
- Métallurgie et métaux.** — Essai des métaux au pliage et au choc à l'aide des appareils de M. Frémont, 48. — Nouvelle méthode d'essai des métaux, 49. — Composition des divers alliages de métal blanc dits : « Antifriction », 55. — Perfectionnements à l'é-

- provenance, 204. — Appareil à épurer l'huile, 213. — Huiles de poisson, 224. — Procédé de raffinage des huiles, 235. — Appareil pour extraire l'huile, 334. — Extraction des huiles de graines oléagineuses, 335.
- tion de la température du haut-fourneau, 332.
- Minerais.** — Appareil pour traiter les minerais réfractaires, 178.
- Molybdénite.** — La molybdénite, 233.
- Mortiers.** — Mécanisme de la désagrégation des mortiers, 174.
- Nécrologie.** — Ch. Friedel, 144. — Buchner, 145. — Bunsen, 265. — Sir Edward Frankland, 263.
- Nickel.** — Fabrication du nickel au four électrique, 296.
- Œufs.** — Procédé pour conserver les œufs, 92. — Procédé pour conserver les œufs frais, 419.
- Or.** — Fabrication d'or en feuilles pour la dorure, 5. — Dosage volumétrique de l'or, 23. — Les champs d'or d'Australie, 173. — Extraction de l'or et de l'argent par brassage de leurs minerais avec du plomb fondu, 208.
- Oxyde de chrome.** — Fabrication de l'oxyde de chrome, 182. — Fabrication par l'électrolyse, 358.
- Oxygène.** — Procédé d'extraction de l'oxygène ou de l'air suroxygéné en partant de l'air atmosphérique, 59. — Emploi de l'oxygène dans les mines, 85. — Fabrication électrolytique de l'oxygène et de l'hydrogène, 173. — Création indéfinie d'oxygène pur par un poids invariable d'acide chlorhydrique constamment régénéré, 267. — Oxygène obtenu par l'électrolyse, 292.
- Ozone.** — Appareil pour la production de l'ozone, 90. — Procédé Verley d'épuration des jus sucrés par l'ozone, 159. — Ozoniseur à basse tension, 180. — Fabrication des dérivés des savons au moyen d'ozone, 301.
- Papier.** — Préparation d'un papier imperméable, 235.
- Parfums.** — Fabrication du parfum de violettes, 302.
- Pavages.** — Pavage en brique aux Etats-Unis, 294. — Pavés d'herbe, 295.
- Peaux.** — Dépouillage des peaux, 217. — Procédé pour la préparation de la peau de gants genre chamois, 247.
- Pétrole.** — Procédé pour solidifier le pétrole, 215. — Désinfection des pétroles, 230. — Désodorisation du pétrole, 328. — Traitement du pétrole et des résidus de pétrole en vue de fabriquer un fondant pour l'asphalte et produit résultant de ce traitement, 358.
- Phénol.** — Le phénol employé comme dissolvants des matières colorantes de l'urine, 23.
- Phosphates.** — Procédé de transformation des phosphates en vue de les rendre solubles dans le citrate, 30. — Les phosphates noirs des Pyrénées, 56, 143. — Action de l'aluminium sur les phosphates, 297.
- Phosphore.** — Extraction du phosphore et du soufre du charbon et des minerais, 334.
- Photographie.** — Un nouveau développeur photographique, 54. — Photographie sur bois, 206. — Application des produits halogènes de substitution de l'hydroquinone, de la pyrocatechine et du pyrogallol comme développeur en photographie, 212.
- Platine.** — La question du platine, 341.
- Porcelaine.** — Porcelaine coulée dans des moules, 329.
- Poteries.** — Les houillères fabricants de poterie, 208.
- Poulies.** — Poulies reconvertes en cuir, 21.
- Produits chimiques et produits divers.** — La récupération des sous-produits dans l'industrie, 6. — Synthèses électrochimiques dans la série pyridique et quinoléique, 23. — Préparation d'aldéhydes amidées aromatiques et de leurs dérivés substitués, 31. — Nouveau produit ignifuge, 59. — Procédé et appareil pour la production d'acétate basique de cuivre, 62. — Fabrication de la pipéridine ou de la dihydroquinoline, 62. — Glycérosulfures phosphorescents, 89. — Préparation de l'ionome au moyen du citral et de l'acétone en utilisant le cyclo-citral comme produit intermédiaire, 91. — Procédé pour la fabrication d'oxyanthraquinones et d'acides oxyanthraquinones-sulfoniques, 116. — Nouvelle poudre alcaline à base de perchlorate d'ammonium seul ou combiné, avec ou sans flamme et à double effet, 119. — Préparation d'oxalaldéhydes aromatiques, 146. — Fabrication de la paraxanthine, 147. — Perfectionnement au procédé de fabrication de benzène, d'anthracène et d'autres produits polymérisés de l'acétylène, 148. — Production d'un serpène aldéhyde cyclique, 179. — Les perborates, 206. — La fixation par le coton du tanin et des phénols aromatiques, 208. — Procédé de fabrication de l'anhydride sulfureux et de ses dérivés, 213. — Production de dérivés N, alcoylés de l'imino-triacétonamine et de produits de réduction qui en résultent, 215. — Production d'une nouvelle combinaison de l'examéthylène-tétramine, 215. — Graisse de laine neutre pour combattre les mousses, 233. — Production de la déhydroisnone et de ses homologues, 239. — Préparation d'anhydrides alcalins ou alcalino-terreux, de carbonates alcalins et d'aluminates, 240. — Produit nouveau tiré de la moëlle végétale pouvant servir de garniture de véhicule pour liquides, etc., 240. — Procédé pour séparer la nucléine de la levure et la combiner avec le fer, l'argent, le mercure, sous forme de composés solubles dans l'eau, 266. — Production d'une nouvelle lactone et sa transformation en aldéhyde phénylacétique, 268. — Procédé et appareil perfectionné pour la fabrication d'alcali caustique et de sodium, 270. — Sels dénaturés par l'industrie, 292. — Agglomération des matières de

- toutes sortes, à l'aide de matières cristallisables, 304. — Obtention de sucrate de chaux, 336. — Fabrication de produits de condensation de combinaisons aromatiques « *nitrosées* » et de combinaisons de méthylène, 339. — Fabrication de produits de condensation provenant de l'aloxane et des phénols, 361.
- Pyrites.** — Traitement industriel des pyrites aux Etats-Unis, 332.
- Quinine.** — Le monopole du sulfate de quinine en Italie, 22. — Au sujet de la synthèse de la quinine, 24.
- Santalol.** — Fabrication du santalol, 182.
- Savons.** — Procédé de fabrication de savons, 266. — Fabrication des dérivés des savons au moyen d'ozone, 304.
- Soie.** — Nouvelle soie artificielle, 233.
- Soude.** — La soude à l'usine de Farnworth, 330.
- Soufre.** — Extraction du soufre et du phosphore du charbon et des minerais, 334. — Dosage dans le fer, etc., 344.
- Sucre.** — Raffinage de solutions de sucre par le charbon en vase clos sous pression, 176.
- Suifs.** — Les suifs d'os, 190.
- Sulfates.** — Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre et de sulfates métalliques, 234.
- Sulfites.** — Dosage des sulfites, 260.
- Sumac.** — L'âge modifiant la composition du sumac, 22.
- Tannage.** — Procédé de tannage rapide, 29. — Perfectionnements aux appareils et procédés de tannage, 58. — Procédé de tannage, 60. — Du gonflement des peaux en vue du tannage et de l'emploi de la formoline en tannerie, 66. — Formaldéhyde en tannerie, 69. — Tannage et coloration des peaux, 90. — Procédé de tannage rapide, 92. — Procédé perfectionné de tannage des cuirs et peaux et appareil pour servir à son application, 238. — Extraits tanniques au bisulfite de soude, 309. — Eau en tannerie, 310. — Fabrication des extraits tannants, 337.
- Tartre.** — Fabrication de la crème de tartre du commerce, 237.
- Teinture.** — Note sur le fixage des couleurs lithographiques imprimées sur tissus, 80. — Transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir, 149. — Nouveau procédé de teinture sur cuir, 214. — Teinture des fourrures, 236. — Mordant gras, 294. — Préparation de colorants teignant directement le coton en noir intense, 297.
- Térébenthine.** — Perfectionnements apportés à la fabrication de l'essence de térébenthine, 117.
- Tissus.** — Tissus imperméables, 22. — Apprêtage des tissus à un mélange à base de nitrocellulose et de camphre, 331.
- Titanium.** — Composés solubles de titanium et leur mode de production, 302.
- Tourteaux.** — Composition des tourteaux de graines oléagineuses, 87.
- Tropine.** — Dérivés de la Tropine, 25.
- Urane.** — Traitement des minerais uranifères de Joachimstahl, 175.
- Uranium.** — Un nouveau minéral d'uranium, 206.
- Variétés.** — Etablissement d'un degré Baumé rationnel pour déterminer la densité des solutions, 15. — Buche électrique en silicium, 20. — Mélange d'huile et de savons pour calmer les vagues, 25. — Procédé pour calculer la puissance d'évaporation des chaudières, bacs, appareils à distiller, 143. — Quelques inventions, 207. — Le télédiapgraphe, 235. — Séparation d'un mélange de gaz et de liquides, 334.
- Vernis.** — Vernis noir pour le fer, 54. — Formules de vernis divers, 143. Vernis spécial pour l'aluminium, 149, 233. — Composition pour donner du brillant aux métaux, peintures vernies ou non, cuir, etc., 241. — Vernissage du papier, 334.
- Verre.** — Verre au sélénium, 24. — Verre soluble, 93. — Dorure chimique du verre à chaud et à froid, 96. — Verre armé, 173. — Supports et coussinets en verre, 175. — Verres bleus au chrome, 207. — Inscriptions sur verre, 328. — Pierre de verre, 328.
- Vieillessement.** — Vieillessement des vins et spiritueux, 183.
- Vins.** — Fabrication des vins mousseux dans les pays chauds, 73. — Acide sulfureux dans les vins, 54. — Tannage et collage des moûts destinés à la fabrication du vin de champagne, 245.
- Vinaigre.** — Fabrication de l'acide acétique et du vinaigre, 9, 40, 103, 133, 133, 199, 258, 287, 320, 346.
- Zinc.** — Fabrication du zinc électro-chimique, 175. — Fourneau pour fondre le zinc, 335. — Traitement des minerais de zinc ou de cuivre, 335. — Préparation par l'électrolyse, 342.
- Zirconates.** — Préparation de zirconates, 22.

