

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.

PREMIERE PARTIE



Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 242

TOME XVIII

AOUT 1907

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU GRILLAGE DE LA GALÈNE en vue de l'obtention d'un nouveau blanc de plomb

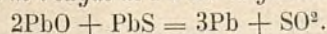
Sous l'influence de la chaleur et de l'oxygène de l'air, la galène brûle en donnant naissance à des réactions complexes et encore mal définies. Les composés chimiques qui en dérivent font précisément l'objet de cette étude.

Le grillage ayant lieu dans un cubilot avec grand excès d'oxygène provenant d'insufflation d'air comprimé dans la masse fondue, le plomb et le soufre de la galène donnent de l'anhydride sulfureux du plomb métallique, de l'oxyde de plomb, du sulfate de plomb; mais là, ne s'arrête pas l'effet du grillage, ces divers composés réagissent les uns sur les autres et engendrent des éléments, tels que du Pb^2S et une série de blancs de plomb, dont la composition chimique paraît varier de $Pb^3S^2O^5$ à $Pb^3S^2O^9$ sans pour cela que l'on connaisse les causes de cette variation.

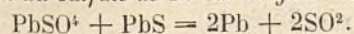
Quant à la gangue du minerai, elle absorbe une partie du plomb de ce dernier et forme des scories plombifères très variées :

Voici les principales réactions qui se passent :

1^o Action de l'oxyde de Pb sur la galène :

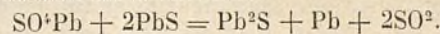


2^o Action du sulfate de Pb sur la galène :



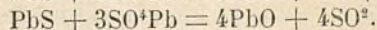
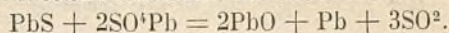
Dans la partie inférieure du cubilot la quantité de sulfure de Pb étant très grande par rapport à celle du sulfure de Pb il se forme un sulfure de Pb ayant pour formule Pb^2S .

La réaction est la suivante :



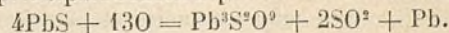
Dans la partie supérieure du four, c'est le sulfate de Pb qui est en excès, par rapport au sulfure qui se trouve sublimé et entraîné par le courant des gaz.

Les réactions suivantes ont alors lieu :



Enfin la galène en grillant dans ce milieu très oxydant engendre encore une série d'oxysulfures dont la principale formule paraît être $Pb^3S^2O^9$ et appelés blancs de Pb à cause de leur couleur très voisine de celle de la céruse.

La principale réaction paraît être la suivante :



On verra dans la suite de cet article quelles sont les réactions chimiques qui permettent de grouper les éléments de cet oxysulfure de diverses façons et d'en déduire que loin d'être une combinaison simple, il pourrait se faire que l'on se trouve en présence d'un mélange de sulfate et d'oxyde de Pb en proportions variables avec la température de formation et la quantité d'oxygène insufflé sous forme d'air, dans la galène fondue.

Je m'abstiendrai de décrire le procédé de fabrica-

tion de ces blancs de Pb, je me bornerai à dire que la conduite du four dans lequel s'opère le grillage, est très délicate et que le chimiste le plus expérimenté serait incapable de le diriger constamment dans les mêmes conditions, c'est-à-dire de fabriquer un produit de composition constante.

Je dirai également que j'ai essayé de régler la marche de ce four par l'analyse des gaz nés de ces réactions multiples. Cette manière de voir est peut-être critiquable, cependant malgré tous les soins apportés à cette étude, il m'a été impossible d'opérer différemment et d'en tirer des conclusions scientifiques absolument mathématiques.

D'abord la multiplicité des réactions chimiques, engendre une grande différence entre les résultats théoriques et pratiques; ensuite, la complexité des réactions, les rentrées d'air dans le cubilot et l'absorption du plomb par les maçonneries intérieures du four, entraînent des erreurs inévitables.

Pour parer dans la mesure du possible à ces divers inconvénients, les résultats que je donne ici, ont été calculés sur un très grand nombre d'opérations comportant chacune le grillage de deux tonnes de minerai.

La galène argentifère ayant servie d'études, contient 826 kg. de Pb et 0 kg. 240 d'argent à la tonne.

Les principales impuretés sont :

Gange, silice, fer, alumine, zinc et antimoine.

Tous les résultats figurant dans cette étude sont rapportés à la tonne et au mètre cube.

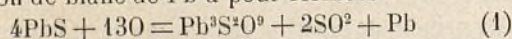
Conditions théoriques et pratiques du grillage de cette galène

Etant donné la teneur en Pb, la quantité de soufre correspondante, est égale à 127 kg. ce qui fait :

$$826 + 127 = 953 \text{ kg.}$$

de sulfure de Pb par tonne de minerai.

Si l'on envisage que la réaction principale de formation de blanc de Pb a pour formule :



Il est aisé de calculer les quantités théoriquement engendrées de blanc de Pb, d'anhydride sulfureux et de Pb par tonne de galène ou son équivalent 953 kg. de PbS.

Les poids moléculaires des éléments mis en présence sont les suivants :

PbS = 239	4PbS = 956
O = 16	130 = 208
Pb ₃ S ₂ O ⁹ = 829	
SO ² = 64	2SO ² = 128
Pb = 207	

Calcul théorique du blanc produit (Pb₃S₂O⁹)

En se rapportant à la formule précitée (1) on remarque que 956 kg. de PbS engendrent 829 kg. de blanc.

Conséquemment 953 kgr. de PbS c'est-à-dire une tonne de galène fourniront :

$$\frac{829 \times 953}{956} = 826 \text{ kg.}$$

En pratique la production est beaucoup plus faible et la moyenne des expériences a donnée 230 kg. soit 230 0/00 de galène au lieu de 826 kg. 0/00.

Plomb résiduaire produit

Le plomb produit dans la réaction et que j'appelle plomb résiduaire, puisqu'il constitue un résidu de fabrication, se précipite à la partie inférieure du cubilot en quantité beaucoup plus grande que ne le prévoit la théorie.

Cette dernière accuse le poids suivant :

956 kg. PbS donnent 207 kg.

$$953 - \frac{207 \times 953}{956} = 206 \text{ kg.}$$

chiffre représentant environ le 1/4 du plomb contenu dans le minerai.

Pratiquement on obtient 480 kgr. de plomb métallique, il est facile de concevoir que cette augmentation de 480-206 = 274 kg. de métal est une perte très sensible au point de vue du produit principalement intéressant, le blanc de plomb.

Richesse en anhydride sulfureux des gaz sortant du four à réactions

Il est de toute utilité, de calculer d'abord le volume d'air qu'il est nécessaire d'insufler dans une tonne de galène fondue pour la griller complètement.

En se rapportant à la formule (1) représentant la réaction principale, qui paraît se passer dans le cubilot, et qui donne d'ailleurs une idée assez vague de la formation du blanc, on remarque que 208 kg. d'oxygène pur sont nécessaires à la combustion de 956 kg. de sulfure de plomb (PbS), ceci indique que pour 953 kg. de ce même sulfure, 207 kg. d'oxygène sont indispensables.

La densité de ce gaz pur à 0 degré et 76 cm. de mercure étant de 1,43, le volume correspondant à 207 kg. de ce gaz est égal à $\frac{207}{1,43} = 145 \text{ m}^3$ environ, soit $\frac{400 \times 145 \text{ m}^3}{21} = 690 \text{ m}^3$ d'air (composition de l'air 21 oxyde, 79 azote).

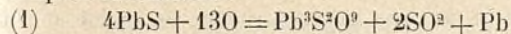
Bien que suffisant en apparence ce volume est trop restreint, en ce sens que la température due aux réactions est telle que la majeure partie du sulfure de plomb est transformée en oxyde (PbO) communiquant au produit final une couleur jaune paille très prononcée (litharge).

Cette insuffisance d'air ayant le grave inconvénient d'engendrer un produit jaune au lieu d'être blanc indique que le volume gazeux nécessaire est supérieur à celui prévu par la théorie (abaissement de la température du four par un courant d'air froid). L'expérience a prouvé, qu'en marche normale, pour obtenir un produit aussi satisfaisant que possible, le volume d'air injecté dans la masse en fusion doit être de 472 m³ pour 300 kg. de minerai ou mieux 15.75 m³ par tonne, soit un peu plus du double du volume théorique.

Si l'on voulait aller sensiblement au delà de 1.575 m³ la température du four s'abaisserait à un tel point qu'une partie de la galène fondue se sublimerait sans se griller et viendrait par ce fait même, teinter le blanc de plomb en gris plus ou moins prononcé. Dans de telles conditions, la réaction ne tarderait même pas à s'arrêter complètement, avec comme conséquence, solidification de toute la masse.

Quantité d'anhydride sulfureux produit par tonne de minerai

D'après la réaction :



on voit que 956 kg. de sulfure de plomb (PbS) produisent 128 kg. d'anhydride sulfureux (SO²) en conséquence 953 kgr. de PbS ou une tonne de galène produiront :

$$\frac{128}{956} \times 953 = 127 \text{ kg. } 6 \text{ de SO}^2$$

et comme la densité de ce gaz à 0 degré et 76 cm. de mercure est de 2,87 le volume gazeux correspondant est égal à :

$$\frac{127,6}{2,87} = 44 \text{ m}^3 49.$$

Richesse 0/0 des gaz du four en anhydride sulfureux

En tenant compte de tous ces calculs il est facile de déterminer la quantité de SO² contenue dans 100 volumes de gaz sortant du four à réactions.

Je rappellerai que :

1° Le volume d'air injecté par tonne de minerai est égal à 1.575 m³ :

2° Le volume d'oxygène absorbé par la réaction est égal à 145 m³ 1 ;

3° Le volume de SO² produit est 44 m³ 4.

Si l'on considère que les gaz sortant du cubilot se composent de l'air injecté — l'oxygène disparu + l'anhydride sulfureux produit, le volume gazeux final sera représenté par :

1.575 m³ — 145 m³, 1 + 44 m³, 4 = 1.474 m³, 3
ce volume renfermant 44 m³, 4 d'anhydride sulfureux cela fait :

$$\frac{44,4 \times 100}{1.474,3} = 3 \text{ de SO}^2 \text{ 0/0 m}^3 \text{ de gaz.}$$

En pratique le titre de SO² est 3,5 à 4 de SO² 0/0 m³ de gaz.

Concentration de l'argent dans le plomb résiduaire

Lorsque j'ai donné la composition chimique de la galène soumise à l'étude, j'ai indiqué que sa teneur en argent était de 240 grammes par tonne, il est intéressant de savoir ce que devient ce métal précieux après le grillage.

Théoriquement la totalité de l'argent devrait passer dans le Pb résiduaire théorique pour lequel il a beaucoup d'affinité et dans ces conditions, le titre serait de :

$$\frac{0,240 \times 1000}{206} = 1 \text{ kil. } 165 \text{ d'argent à la tonne de Pb}$$

ce dernier pourrait être alors traité pour argent fin ; mais il n'en est pas ainsi car, comme je l'ai indiqué plus avant, le poids du Pb résiduaire s'élève à 480 kil. au lieu de 206 kil., et une partie de l'argent se trouve volatilisée sous forme d'oxyde que l'on retrouve dans le blanc de Pb.

Une série de dosages m'a donné pour ce dernier un titre argentifère de 12 grammes par tonne de blanc ce qui équivaut à :

$$\frac{12 \times 826}{1000} = 9 \text{ grammes } 92.$$

ou 10 grammes par excès par tonne de galène.

En réalité, il n'y a donc que 0 kg. 230 d'argent susceptible d'être allié au Pb résiduaire.

Si l'on s'en rapporte à la pratique de formation, le titre en métal fin doit être de :

$$\frac{0 \text{ k. } 230 \times 1000}{480} = 0 \text{ k. } 479 \text{ par tonne de plomb.}$$

Ce chiffre n'est pas encore celui trouvé par la coupellation qui a donné une moyenne de 0 kg. 410 d'argent par tonne de Pb résiduaire.

Les 69 grammes de métal fin disparu, se trouvent en quantités infinitésimales un peu partout, dans

le blanc perdu, dans les scories plombifères et dans la maçonnerie du cubilot.

Scories plombifères ou laitier Pertes inconnues

Lors du grillage de la galène, la silice, le fer et la gangue du minerai forment des crasses contenant environ de 26 à 30 0/0 de Pb.

Vers la fin de l'opération, au moment où l'on cesse d'injecter l'air, il se forme une matte brune dont la teneur en Pb est de 69 à 70 0/0. Ajoutons à cela un peu de galène non grillée à 82,6 0/0 de Pb et de la litharge provenant de l'oxydation du lit de Pb et qui en contient environ 78 0/0. On a ainsi une perte totale évaluée en bloc à 64 de Pb 0/0 de crasses.

Le poids de ces dernières que nous avons obtenu est en moyenne de 12 0/0 du poids de la galène (environ).

En outre de toutes ces pertes parfaitement connues, il en est d'autres qu'il est impossible d'évaluer : ce sont les fuites de Pb à travers la maçonnerie intérieure du four et l'absorption du métal par cette dernière. Une telle absorption est incommensurable, elle varie avec la nature de la matière constituante du four et le nombre d'opérations qui y sont faites.

J'ai obtenu à l'analyse jusqu'à 37 de Pb 0/0 de masse imprégnée. Le poids théorique de ces crasses est égal par tonne de minerai à :

$$1000 \text{ k.} - 953 \text{ k.} - 0 \text{ k.} \cdot 240 = 46 \text{ k.} \cdot 760$$

Tableau comparatif des résultats théoriques et pratiques (par tonne de minerai)

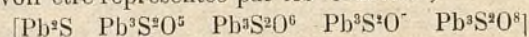
Désignation	Théorie		Pratique	
Blanc de plomb. .	826 k.	0/00	230 k.	0/00
Plomb métallique.	206 k.	0/00	480 k.	0/00
Argent 0/0 de plomb	4 k.	465 0/00	0 k.	440 0/0
Argent 0/0 de blanc	0		9,92	0/0
Volume d'air nécessaire.	690 m ³	0/00	1575 m ³	0/00
SO ₂ 0/0 gaz.	3,01	0/0 m ³	3,5 à 4	0/0 m ³ de gaz
Scories	46,760	0/00	120	0/00

RÉSUMÉ

Ces différences existant entre la théorie et la pratique proviennent de ce que la réaction qui se passe dans le cubilot n'est pas simple par elle-même, et qu'elle en engendre une multitude d'autres également complexes, ayant en outre comme conséquence de faire varier la composition chimique et les propriétés physiques du blanc.

Ces variations sont dues aussi à une grande difficulté de brûler la galène contenue dans le four à l'état de PbS pyrophorique, dont le milieu ambiant n'est pas favorable à la combustion.

L'atmosphère du four est en effet composé d'un mélange d'air et de gaz provenant de la combustion du soufre de la galène (anhydride sulfureux et azote) dès lors, bien que l'oxygène soit en excès il ne peut réagir et le grillage étant incomplet, on obtient un blanc de plomb (Pb³S²O⁹), mélangé de traces de galène non grillée et de divers corps dont l'étude n'a pas été terminée, mais dont la composition paraît devoir être représentée par les formules ;



C'est probablement à la présence de l'élément Pb²S (noir) qu'est due la couleur parfois grisâtre du blanc.

Propriétés physiques du blanc de plomb (Pb³S²O⁹)

Il présente l'aspect d'une poudre amorphe, blanche, tantôt lourde et s'agglomérant facilement, tantôt légère et farineuse.

Sa densité réelle est de 6,5 par rapport à l'eau.

Broyé avec 11 0/0 d'huile d'œillette, sa densité industrielle est de 3,8 et avec 10 0/0 de cette huile elle est de 4 environ, dans cet état le mélange est très onctueux au toucher et possède un pouvoir couvrant égal à celui de la céruse broyée dans les mêmes conditions (C'est une grande qualité au point de vue peinture).

Action de la chaleur

Au rouge naissant le blanc de Pb commence à s'agglomérer en une masse compacte formée de petits cristaux enchevêtrés et d'un blanc laiteux.

En prolongeant cette action la masse devient plus fluide et donne par refroidissement une matière blanche parfois jaunâtre et lamelleuse (feuilles de fougères).

Action du temps

L'acide carbonique de l'air transforme peu à peu le blanc en carbonate de Pb (voir propriétés chimiques).

Action de l'humidité de l'air

Le blanc renferme de l'eau hygrométrique dont la teneur paraît être constante et égale à 0,15 0/0 en poids.

Action de la lumière

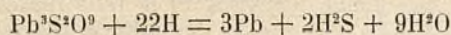
Le blanc jaunit dans l'obscurité et reblanchit à la lumière, il est parfois phosphorescent.

Ces phénomènes se reproduisent indéfiniment.

Propriétés chimiques du blanc de plomb
($Pb^3S^2O^9$)**Action de l'hydrogène au rouge**

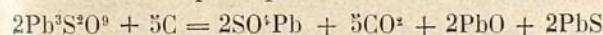
Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sur du blanc chauffé au rouge il se forme du Pb métallique, de l'hydrogène sulfuré et de la vapeur d'eau.

La réaction est la suivante :

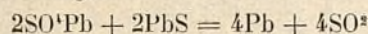
**Action du fer et du charbon au rouge**

Ces deux éléments réduisent le blanc à l'état de Pb métallique et d'anhydride sulfureux.

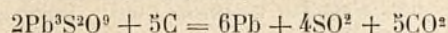
Les réactions qui se passent sont les suivantes :



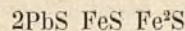
Le sulfate réagissant sur le sulfure donnera :



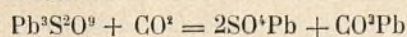
La réaction finale est donc :



Le fer donne des réactions encore plus complexes car le sulfure de fer est susceptible de se combiner au sulfure de Pb pour donner des sulfures multiples tels que :

**Action de l'acide carbonique**

Bien qu'étant un acide faible, l'acide carbonique réagit sur le blanc et le transforme en partie en carbonate de Pb.



Il en résulte une augmentation égale à :

$$\frac{44 \times 100}{829} = 5,30 \text{ 0/0.}$$

Acide carbonique de l'air

A ce propos j'ai dosé le CO^2 absorbé par un blanc fabriqué depuis 42 mois, et étalé à l'air libre, à la façon d'une couche de peinture j'ai trouvé une augmentation de 1,70 0/0 (de blanc).

En admettant une transformation continue et régulière, il faudra :

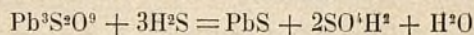
$$\frac{42 \times 5,30}{1,7} = 130 \text{ mois.}$$

ou 11 ans environ pour que la carbonation soit complète (question intéressante au point de vue de la toxicité des peintures pour bâtiments).

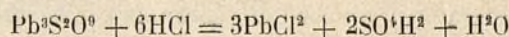
Action de l'acide sulfhydrique

Cet acide attaque le blanc et le transforme en sulfure de Pb en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à de l'eau.

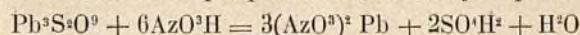
La réaction est la suivante :

**Action de l'acide chlorhydrique**

On obtient du chlorure de Pb, de l'acide sulfurique et de l'eau.

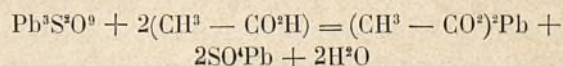
**Action de l'acide azotique**

Même réaction que pour l'acide chlorhydrique.

**Action de l'acide acétique**

Cet acide donne un sel soluble, l'acétate de Pb, et un résidu insoluble et inaltérable, le sulfate de Pb, il en résulte une perte de poids égale à 26 gr. 89 0/0.

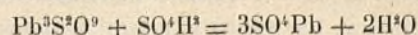
La réaction est la suivante :



La moyenne de plusieurs analyses donne une perte de 27,6 0/0, chiffre supérieur à la théorie; cette différence provient des impuretés du blanc qui se dissolvent dans l'acide acétique.

Action de l'acide sulfurique

La réaction est la suivante :



Il en résulte une augmentation de poids égale à $909 - 829 = 80$, soit $\frac{80 \times 100}{829} = 9,65 \text{ 0/0}$ de blanc.

La moyenne de plusieurs analyses a donné 9,55 0/0, différence provenant des impuretés du blanc.

Pour 100 grammes de blanc on peut calculer la quantité de cet acide sulfurique qui serait nécessaire à cette transformation en sulfate on obtient :

$$\frac{98 \times 100}{829} = 11,82 \text{ 0/0 de blanc.}$$

L'augmentation de poids due au traitement par l'acide sulfurique s'appelle le foisonnement sulfurique.

Ces deux dernières réactions des acides acétique et sulfurique sont très lentes à la température ordinaire; il faut même pour qu'elles soient complètes l'intervention de la chaleur (ébullition prolongée).

Composition centésimale du blanc de plomb ($Pb^3S^2O^9$)

Le blanc contient les impuretés suivantes: fer, antimoine et argent en quantités appréciables; puis du zinc, de l'alumine et de la silice à l'état de traces; il contient en outre de l'eau hygrométrique, du charbon entraîné et parfois de la galène sublimée et du Pb^2S entraîné par le courant gazeux lors de la fabrication.

	Théorie 0/0 blanc sec	Pratique 0/0 blanc humide
Pb	74,9	74,72
S	7,72	7,67
O	17,37	17,17
Ag	0	0,0012
H ² O	0	0,15
Fe + Sb	0	0,244
Zn. Al. SiO ² etc. . .	0	traces
	99,99	99,935

Solubilité. Toxicité

EAU

L'eau dissout une quantité de blanc égale à 0,004 par litre, l'eau acidulée sulfurique le dissout moins facilement, il devient presque complètement insoluble si l'eau est très fortement acidulée; cette insolubilité est absolue si l'on y ajoute de l'alcool.

ALCALIS

Les lessives de soude et de potasse le dissolvent rapidement surtout à chaud, toutefois celles de potasse laissent un résidu jaunâtre. L'ammoniaque ne paraît pas agir sur lui.

CARBONATES ALCALINS

Ces sels transforment intégralement le blanc en carbonate de plomb, mais cette action est fort longue à la température ordinaire.

SELS AMMONIACAUX

Parmi ces sels, ceux qui ont le plus d'action sur le blanc, sont: l'azotate, le tartrate et l'acétate; ces deux derniers doivent être employés en milieu très

ammoniacal. Dans tous les cas la solubilité est complète.

ACIDES

L'eau régale à volumes quelconques, l'acide azotique et l'acide chlorhydrique, sont susceptibles de le dissoudre intégralement suivant leur concentration et leur température.

J'ai été amené à étudier plus spécialement l'action de l'acide chlorhydrique par ce fait qu'il se trouve dans l'organisme (estomac), et que l'on était en présence d'un cas d'assimilation possible (Toxicité des sels de plomb).

Pour une même température je puis représenter par une courbe les quantités de $Pb^3S^2O^9$ dissout sous forme de $PbCl^2$ dans l'eau acidulée chlorhydrique en fonction de la concentration de ce dernier, j'ajouterai en outre que cette solubilité est une fonction de la température.

En opérant à 15° on obtient les résultats suivants:

	gr.
100 parties eau pure dissolvent	0,004 en $PbCl^2$
— — à 15 0/0 HCl à 22°	0,090 —
— — à 20 0/0 —	0,100 —
— — à 80 0/0 —	0,500 —
— — à 100 0/0 — densité 1,162	2,900 —

CONCLUSION

En résumé le but que je me suis proposé dans cette étude a été d'obtenir un rapport entre les propriétés générales du blanc de plomb et la richesse en anhydride sulfureux des gaz du four. Il m'a été impossible d'établir cette relation pour la simple raison que pour chercher à maintenir constante la température du cubilot, le volume d'air injecté dans la galène fondue pendant l'unité de temps est très variable. On est en effet peu maître de telles réactions, qui tantôt se ralentissent et menacent de s'arrêter brusquement, tantôt s'emballent sans que l'on puisse s'en expliquer les raisons.

J'ai donc été limité dans mes recherches, à l'examen analytique de tous les produits secondaires qui prennent naissance avec le blanc, et d'étudier les propriétés physiques et chimiques de ce dernier.

Dans le tableau comparatif des résultats théoriques et pratiques, on observe que le poids de blanc de plomb obtenu par tonne de galène est bien inférieur à ce qu'il devrait être en réalité, ceci tient à une question de masse et de réactions. Opérant en effet sur un lit de plomb métallique, ce dernier a une influence très sensible sur la réaction générale et une partie du plomb de la galène au lieu d'être transformée en

blanc de plomb $Pb^3S^2O^9$, devient plomb métallique résiduaire; il y a donc là une perte de blanc équivalente à $826 - 230 = 596$ kg. par tonne de minerai et une diminution de rendement de 82,6 à 23 0/0, conséquemment une augmentation de plomb résiduaire égale à $480 - 206 = 274$ kg. Si l'on calcule le plomb contenu dans les 230 kg. de blanc, sachant que ce dernier en contient 74,72 0/0, on en trouve 171 kg. 800; en outre sachant que les 120 kg. de scories plombifères en renferment 64 0/0, soit 76 kg. 800, en ajoutant à ces poids les 480 kg. de plomb résiduaire, on obtient un total de :

$$171 \text{ kg. } 800 + 76 \text{ kg. } 800 + 480 = 728 \text{ kg. } 600.$$

Or la galène soumise au grillage en contient par tonne 826 kg.; la perte absolue de plomb, constituée par les fuites de blanc entraîné à la cheminée par le courant des gaz sortant du four et la non homogénéité des crasses, est donc $826 - 728.600 = 97 \text{ k. } 400$ par tonne de galène grillée.

Comme je l'ai fait remarquer, une partie de l'argent du minerai est entraînée avec le blanc. A part cette perte légère correspondant à 12 grammes d'argent par tonne de blanc ou 10 grammes par tonne de galène, tout l'argent passe dans le plomb résiduaire qui, théoriquement, devrait en contenir 1 kg. 165 par tonne, pratiquement on devrait en trouver 0 kg. 479; cet appauvrissement relatif en argent provient précisément de l'augmentation du poids de plomb résiduaire. Cependant d'après mes résultats la teneur en argent est de 0 kg. 410; on perd donc $0,479 - 0,410 = 0 \text{ kg. } 069$ par tonne de plomb.

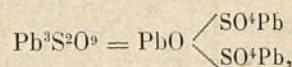
La quantité d'anhydride sulfureux obtenue est supérieure à celle prévue par la théorie; ceci tient à la variation des volumes gazeux et aux réactions.

Quant aux éléments étrangers à la galène, le fer, le zinc, l'antimoine, la silice et l'alumine, les plus volatils passent dans le blanc, ce sont : le fer, le zinc et l'antimoine; les autres constituent la majeure partie des crasses.

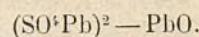
Sans toutefois revenir sur les propriétés physiques et chimiques du blanc de plomb, je ferai remarquer que sa densité étant de 6,5, se trouve être supérieure à celle de la céruse 6,4 et à celle du sulfate de plomb 6,2; cela tient à ce qu'il renferme probablement, ainsi que je le suppose, de l'oxyde de plomb (Litharge), dont la densité est de 9,2.

Comme on a pu le voir, tous les acides réagissent sur le blanc en se fixant sur un atome de plomb pour former le sel correspondant, tandis qu'un atome d'oxygène se combine avec l'hydrogène de l'acide

pour donner naissance à une molécule d'eau, et cela toujours de la même façon. On peut admettre dans ces conditions que plomb et oxygène ont un lien de combinaison (liaison chimique) et constituent une molécule PbO pouvant facilement devenir libre. Cela permet d'établir pour le blanc une formule schématique :



ou de supposer que l'on se trouve en présence d'un simple mélange de sulfate et d'oxyde de plomb dans le rapport de 2 à 1 et dont la formule représentative serait :



CHEVALIER.

Nouveau mode de dosage du nickel ⁽¹⁾

Le dosage du nickel, en particulier sa séparation d'avec le cobalt, sont depuis longtemps l'objet de nombreux travaux de la part des chimistes. Le grand nombre de méthodes déjà proposées est la preuve de la difficulté du problème. M. O. Brunck du Laboratoire de l'Ecole des Mines de Freiberg annonce une nouvelle méthode de dosage du nickel à l'aide de la diméthylglyoxime. Tschugaeff, en 1905, recommandait déjà la diméthylglyoxime comme réactif du nickel, et Kraut en 1906 a employé ce réactif avec avantage pour démontrer la présence de traces de nickel dans les cendres. D'après les travaux de M. O. Brunck, la diméthylglyoxime convient bien aussi pour la détermination quantitative du nickel et pour sa séparation d'avec les autres métaux, en particulier d'avec le cobalt.

Si l'on ajoute à une solution neutre d'un sel de nickel, une solution alcoolique de diméthylglyoxime, il se produit un précipité rouge cristallin qui n'est pas complètement insoluble à cause de l'acide mis en liberté. Si l'on neutralise avec de l'ammoniaque, la liqueur filtrée ne contient plus de nickel. Le précipité est volumineux, mais se laisse facilement filtrer et laver. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et se sublime sans décomposition à 250°; on peut donc le sécher rapidement à 110°. Le précipité a pour formule $C^8H^{14}A^{34}O^4Ni$ et contient 20,31 0/0 de Ni. Le facteur de transformation est donc très favorable. On évite les ennuis de la pesée sur filtre taré par l'emploi du creuset Neubauer.

Dans les mêmes conditions le cobalt n'est pas pré-

(1) D'après *Zeit. für angew. Chemie*, 1907.

cipité ; après un long repos il se dépose un précipité vert, que l'on redissout facilement dans l'eau bouillante. A dose massive, les sels de cobalt ont une action dissolvante sur la combinaison de nickel et de diméthylglyoxime. Il est donc bon de diluer la liqueur de manière que sa teneur en cobalt n'excède pas 0,1 gr. de Co pour 100 cc.

M. O. Brunck étudie en ce moment les détails de la séparation du nickel d'avec les différents métaux, par cette méthode. Voici le mode opératoire qu'il recommande pour la séparation du nickel et du cobalt.

La solution de nickel convenablement diluée, neutre ou faiblement acide, est précipitée à chaud par un léger excès de diméthylglyoxime. Un grand excès de réactif ne nuit pas, mais mieux vaut l'éviter étant donné son prix encore élevé. On verse ensuite goutte à goutte de l'ammoniaque, jusqu'à faible alcalinité. On filtre encore chaud dans un creuset Neubauer et on lave à l'eau chaude. Un séchage de 3/4 d'heure à l'étuve à 110°-120° suffit. Le dosage ne dure guère plus d'une heure. Si l'on veut aussi doser le cobalt, on détermine la somme des deux métaux par l'électrolyse, on dissout le dépôt dans l'acide nitrique, évapore avec de l'acide chlorhydrique et dose le nickel de la manière indiquée. Le cobalt s'obtient par différence.

Voici les chiffres d'analyse obtenus par l'auteur, en employant des solutions de chlorures de deux métaux, et dont le titre fut obtenu rigoureusement par l'électrolyse.

N°	Employé		Trouvé		Différence
	Ni	Co	C ⁸ H ¹⁰ Az ¹ O ¹⁷ Ni	Ni correspondant	
1	0,0405	—	0,1995	0,0405	± 0
2	0,0476	—	0,2337	0,0475	— 0,0001
3	0,1014	—	0,4988	0,1013	— 0,0001
4	0,0476	0,0852	0,2348	0,0477	+ 0,0001
5	0,0476	0,1293	0,2337	0,0475	— 0,0001
6	0,0476	0,1704	0,2336	0,0475	— 0,0001
7	0,0810	0,2145	0,3980	0,0808	— 0,0002
8	0,1014	0,0852	0,4980	0,1012	— 0,0002

A. B.

LA FABRICATION DU DRAP DE TROUPE

(SUITE)

Indigo. — L'indigo, produit tinctorial d'origine végétale, a pour principe immédiat l'indigotine (C⁸H⁸AzO). La matière colorante n'existe pas toute formée dans les plantes : elle naît aux dépens de l'in-

dican (C²⁶H³¹AzO¹⁷ d'après Schunck), principe spécial, incolore. L'usine emploie, en proportions à peu près égales, des indigos Java, Bengala et Guatémala : elle ne s'occupe pas de refaire elle-même les dosages d'indigotine et s'en rapporte pour ses achats à la bonne foi des fournisseurs anciens en qui elle a toute confiance. Pour les remontages, elle fait usage de carmin d'indigo, d'indigo soluble, d'indigo carmin, de céruléine et de céruléo-sulfate d'indigo précipité (sulfindigotate alcalin). Le broyage est effectué mécaniquement par un tambour tournant autour de son axe horizontal, et contenant deux rangées, l'une de trois, l'autre de deux cylindres en fonte, occupant toute sa longueur. Les lignes de tangence des cylindres à la surface interne du tambour étant plus larges que celles des cylindres entre eux, ceux-ci sont entraînés en sens inverse du mouvement de rotation du tambour : l'indigo tombant entre les deux jeux de cylindres y est soumis à un frottement qui le pulvérise rapidement et d'une façon parfaite. La dissolution se fait en fixant H sur l'indigotine et en combinant à un alcali l'indigo blanc formé. Sous cette forme elle pénètre la fibre, y est oxydée ultérieurement, redevient ainsi soluble, est emprisonnée dans les pores et y adhère fortement. L'application de l'indigo sur la laine se fait par voie de teinture à la cuve. La réduction est le résultat d'une fermentation spéciale, développée au sein d'une liqueur alcaline avec des substances azotées et des corps riches en sucre ou en substances hydrocarbonées. Dans ces conditions, le sucre se convertit très vite, surtout à température assez élevée, en acide butyrique avec dégagement d'H et de CO². L'hydrogène naissant se fixe sur l'indigotine et la transforme en indigo blanc soluble dans le milieu alcalin du bain, et combinable avec les alcalins eux-mêmes. Les huit cuves allemandes employées à Villeneuve contiennent chacune 10.000 litres. Pour le montage, elles sont chauffées à + 95° par des tuyaux plongeurs et des serpentins à circulation de vapeur. On y verse ensuite vingt seaux de son, 14 kilos de cristaux de soude, 5 kg. 50 d'indigo pulvérisé et 2 kg. 50 de CaOH éteinte. La température est maintenue entre + 40 et + 50° : la fermentation commence au bout de 12 heures environ : le liquide se colore en bleu verdâtre, des bulles de gaz se dégagent et viennent crever à sa surface en même temps que se répand une odeur douce de son aigri. On ajoute de temps en temps de la mélasse (3 à 4 kilos), de l'indigo, de la chaux et de la soude dans les proportions indiquées plus haut : au bout de trois jours la cuve est prête à

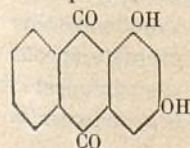
travailler : elle peut durer deux ans et deux ans et demi.

Pour se servir de la cuve allemande, on enlève le matin la fleurée qui couvre sa surface et on y plonge un panier contenant la laine et formé d'un cercle en bois garni d'un filet en corde. L'immersion dure de 20 à 25 minutes. Au sortir de la cuve, la fibre est jaune verdâtre : elle s'oxyde rapidement à l'air en même temps qu'elle vire au bleu (déverdisage). Le déverdisage est activé par une légère compression de la laine et l'action d'un courant d'air chaud.

La récupération des excès d'indigo pourrait être assurée par un brevet d'Edouard Maistre et Mathieu Campagne, mais par suite de l'avilissement des prix, cette récupération a été récemment abandonnée. Les laines destinées à la fabrication de certains tissus (ceux par exemple qui doivent être de la teinte dite « bleu national »), ne reçoivent pas à la cuve une coloration suffisamment forte : ils sont remontés par passage dans une chaudière chauffée par circulation dans un double fonds de vapeur surchauffée. Ce remontage est fait par l'action de l'indigo synthétique ($C^{16}H^{10}Az^2O^2$) ou des dérivés sulfuriques de l'indigo et surtout du carmin d'indigo. La fibre est agitée dans un bain en ébullition composé de carmin d'indigo et d'alun, avec ou sans crème de tartre.

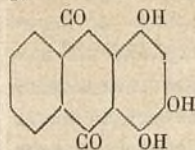
Garance. — La garance (*Rubia tinctorum*) a été autrefois, dans la région avignonnaise, l'objet d'une culture importante que la découverte de l'alizarine synthétique a ruinée complètement. Mais, parce que, en France, les règlements sont chose immuable, surtout quand ils sont surannés, les cahiers des charges des adjudicataires de l'Intendance militaire ont jusqu'à ces tout dernières années contraint les fabricants de drap de troupe à employer exclusivement la garance pour teindre les étoffes destinées à l'habillement des troupes : ceci, parce que, autrefois, la couleur rouge des pantalons de l'infanterie et de la cavalerie a été adoptée dans le but de favoriser une culture nationale. Villeneuve teint encore ses draps rouges, partie à la garance, partie à l'alizarine de synthèse. Elle emploie la garance séchée et moulue, la garance lavée (fleur de garance) les extraits de garance et l'alizarine artificielle.

Les pigments de la garance (alizarine — $C^{14}H^8O^4$), d'après Libermann et Græbe, et non $C^{14}H^{16}O^3$, formule primitivement admise et



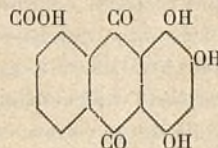
— purpurine ou oxylizarine $C^{14}H^8O^4$,

et



, pseudo-purpurine, $C^{14}H^{14}(OH)^2O^2$, $COOH$,

et

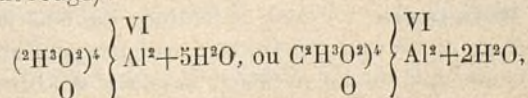


ne peuvent être fixés sur la fibre que par l'intermédiaire d'un mordant auquel ils s'unissent pour former une laque. On utilise donc en imprégnant d'abord uniformément la fibre du mordant capable d'entrer en combinaison avec eux, puis on passe à chaud dans le bain de teinture contenant la matière colorante en solution.

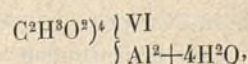
Les mordants employés sont l'alumine et l'oxyde de fer (sesquioxyde de fer hydraté $Fe^2O^3H^2O$) et de l'hydrate de chrome. Ils n'agissent pas uniquement comme fixateurs de la couleur sur la fibre, mais encore, selon leur nature, comme déterminants de la teinte à obtenir : l'hydrate ferrique donne avec les pigments garanciques des noirs bleutés, des violets et des lilas ; l'hydrate d'alumine, dans les mêmes conditions, donne le rouge et ses dégradations jusqu'au rose clair ; les oxydes ferrique et aluminique réunis donnent la couleur brune-puce adoptée par le ministère de la Guerre pour les couvertures de campement et les capotes dites « d'hôpital ».

L'opération de la teinture en garance est donc triple : a) préparation du mordant, et sa transformation en substance soluble ; b) mordantage proprement dit, c'est-à-dire précipitation du mordant, et fixation sur la fibre ; c) teinture.

Pour les rouges garancés, le mordant employé comme base fixatrice est l'alumine hydratée Al^2O^3 , $3H^2O$ ou $Al^2O^3 \cdot 2H^2O$ ou un sous-sel basique d'alumine insoluble, aluminat de sodium $2Al^2O^3$, $3Na^2O$ de préférence. Dans ce dernier cas la fixation, c'est-à-dire le dépôt d'alumine sur la fibre, a lieu sous l'action d'un acide dilué faible. Parfois aussi on emploie comme mordant un acétate basique d'alumine (mordant rouge) :



ou encore :



qui, sous la double influence de la chaleur et de l'humidité, se décompose, met en liberté de l'acide acétique et abandonne sur la fibre un sous-sel insoluble qu'une immersion ultérieure dans une solution aqueuse d'un sel alcalin saturant achèvera de décomposer en lui enlevant le reste de son acide acétique et en fixant définitivement l'alumine sur la fibre.

Les noirs garancés ont pour base fixatrice l'hydrate de peroxyde de fer ($\text{Fe}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$) : on fait adhérer ce mordant à la fibre par l'intervention de l'acétate ferreux ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$) ^2Fe ou du pyrolignite de fer (mélange d'acétate ferreux et d'acérate ferrique en combinaison avec de l'acide pyroligneux).

L'alizarine, que l'on considère le produit naturel ou le produit artificiel, ne sature pas seule les mordants de fer ou d'alumine : elle exige la présence de carbonate de chaux, CaOCO^2 . A chaud, CO^2 est déplacé partiellement et l'alizarine entre dans une combinaison calcaire qui est incorporable au mordant. La purpurine teint seule les mordants ferriques ou aluminiques donnant avec l'alumine une couleur égale à 4 violet-rouge (échelle de Chevreul) qui est virée au rouge O des tables chromatiques et fixée définitivement par un lavage prolongé à l'eau savonneuse bouillante, par transformation dans les pores de la fibre de la purpurine en hydrate de purpurine. La manufacture de Villeneuve teint ses rouges par 45 parties en poids d'alizarine (naturel ou synthétique) et 55 parties de purpurine ou de son hydrate. La laque formée contient Al et Ca dans la proportion indiquée par le rapport $\text{Al}^4 : \text{Ca}^8$.

Bois rouge. — Le bois rouge est employé comme adjuvant de la garance dans la teinture en rouge ; il agit après mordantage préalable, par l'alun ordinaire ($\text{So}^4\text{Al}^3 + \text{So}^4\text{K}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$) l'alun de soude ($\text{So}^4\text{Al}^3 + \text{So}^4\text{Na}^2 + 24\text{H}^2\text{O}$) ou l'alun ammoniacal ($\text{So}^4\text{Al}^3 + \text{So}^4(\text{AzH}^1)^2 + 24\text{H}^2\text{O}$) et le bioxyde d'étain SnO^2 (casitérite). Sa base active est la brésiline ($\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{O}^7$). Avec les mordants d'alumine hydratée, l'emploi de la brésiline ($\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^5\text{H}^2\text{O}$), des dérivés de l'isobrésiline : sulfate acide ($\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{So}^4\text{H}^1$) 3 , sulfate basique $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^5(\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{SO}^4\text{H}^1)^2$, donne de fort belles colorations rouge ponceau (bande de pantalons, collets pour garde républicaine).

Bois jaune. — Pour la teinture au bois jaune (collets de tunique d'infanterie, insignes pour armes spéciales), le sumac, le fustel, la gaude et le quercitrin, sont employés après mordantage soit à l'alun seul, soit à l'alun avec proto et bichlorure d'étain : SnCl^2 et SnCl^4 . Une belle couleur jaune est encore

fournie par le chromate de plomb PbCrO^4 (jaune de chrome). La teinture se fait en plongeant la laine dans une solution faible d'acétate neutre de Pb : ($\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$) $^2\text{Pb} + 3\text{H}^2\text{O}$. L'emploi des sels plombiques est réduit au minimum à Villeneuve à cause de leur toxicité et des accidents de saturnisme qu'ils provoquent aisément chez les ouvriers, accidents bien étudiés par Beaugeois (thèse de Lyon 1894).

Campêche. — Le campêche est employé dans la teinture de la laine en faux bleu : il entre dans la composition du bain de remontage du bleu national en mélange avec l'indigo cuvé, le santal, l'orseille et la noix de galle. Pour les noirs Sedan, la laine reçoit un pied de bleu intense dans la cuve à indigo, puis passe dans un bain porté à l'ébullition et monté avec du campêche, du sumac et du sulfate de fer. Pour le bleu au campêche, le mordantage se fait au bouillon dans un bain monté avec de l'alun et de la crème de tartre, et la teinture dans un bain monté avec du bois de campêche, de l'extrait de campêche et du carbonate de soude ammoniacal. Son principe colorant essentiel est l'hématine ou hématoxyline : $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^6$.

Santal. — Le santal, dont le principe actif est la santaline $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^5$ sert à la teinture de certains rouges sur la laine mordancée à l'alumine ou à l'oxyde d'étain. Sans mordantage préalable, il entre dans une forte proportion dans la préparation du bleu Nemours ou bleu national sur laine.

Cochenille. — Le colorant actif de la cochenille est l'acide carminique $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{O}^3$. Une solution ammoniacale de cet acide se modifie au bout de peu de temps : l'acide et l'ammoniaque se combinent intimement et forment une amide ou un acide amidé. La carminamide ainsi produite qui porte le nom commercial de carmin ammoniacal $\text{C}^5\text{H}^3\text{AzO}^3$ fournit en teinture, après mordantage au bichlorure d'étain, des violets au lieu des écarlates et des ponceaux que produit l'acide carminique. Le carmin pur du commerce est employé pour la teinture en écarlate ou en ponceau après mordantage par les sels stanneux : c'est un glucoside contenant de l'acide carminique, du phosphate calcique et un glucose spécial, les trois substances unies avec élimination d'un atome d'eau. Les teintures à la cochenille sont utilement concurrencées par celle de l'éosine (tétrabromofluorescéine : $\text{C}^{20}\text{H}^8\text{Br}^4\text{O}^2$), l'éosine du commerce (éosinate de potassium $\text{C}^{20}\text{H}^6\text{Br}^4\text{O}^5\text{K}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$) qui appartiennent au groupe des phtaléines et présentent le grand avantage

d'agir sans mordantage préalable aux sels d'étain, toujours nuisibles à la fibre, et par les ponceaux de Meister, Lucius et Bruning qui sont des produits de l'action de dérivés sulfoconjugués du β naphthol sur divers composés diazotiques, notamment sur ceux de la xylidine.

Orseille. — L'orseille qui agit par l'érythrine $C_{20}H_{22}O^{10}$ qu'il contient, entre avec la cochenille ammoniacale, le carmin de cochenille, le carmin d'indigo, etc., dans la teinture opérée avec mordant à l'alun des laines destinées à la fabrication des draps pour l'habillement de certaines congrégations religieuses (carmélites).

La manufacture de Villeneuve ne emploie pas d'autres substances colorantes que celles dont il vient d'être sommairement parlé. Les mélanges de laine avant le cardage lui donnent les nuances nécessaires : ses gris-fer sont des combinaisons définies de noir et de blanc, ses amaranthe sombre (robes de pères capucins) des mélanges de rouge, blanc, noir et ponceau, etc., etc.

6) La teinture est suivie de lavage et de séchage.

7) Puis la laine est envoyée au battage et à l'échardonage. La trieuse échardonneuse employée pour cette opération a pour action d'enlever de la laine les fragments végétaux adhérents aux fibres et que les opérations de nettoyage, de dégraissage et de battage n'en ont pas séparés. Introduits dans la trémie d'entrée, les flocons sont conduits par une toile sans fin à deux rouleaux tournant en sens contraire, l'un muni de pointes, l'autre armé de peignes et leur détorsion est assurée par un rouleau brossier. Les crasses, les échardes et les poussières sont chassées par une ventilation énergique.

8) La laine est apte maintenant à subir les diverses manipulations qui vont la transformer en fil d'abord, en étoffe ensuite, et enfin en drap. Mais elle doit avant tout être assouplie par l'ensimage. Cette opération est faite en arrosant la laine étendue en couches de 5 à 6 centimètres sur un sol cimenté avec une émulsion à 50 0/0 d'oléine dans l'eau, émulsion additionnée de 1,5 à 2 0/0 d'ammoniaque.

Le produit employé sous le nom d'oléine est un mélange en proportions assez variables de mono- $(C^{21}H^{40}O^4)$, di- $(C^{39}H^{72}O^5)$ et tri-oléine $(C^{57}H^{104}O^6)$ d'une part, c'est-à-dire de trois glycérides formés par un oxacide, l'acide oléique $C^{18}H^{33}OOH$ et d'acide oléique d'autre part. Ce mélange est difficilement émulsionnable. Alcan et Péligré qui ont préconisé l'emploi de l'oléine pour le graissage des laines, ont

en même temps montré que l'émulsion était plus rapide après addition de $\frac{1 \text{ à } 2}{100}$ d'ammoniaque : sans

doute parce que l'ammoniaque entre en combinaison, partie avec l'acide oléique pour former un oléate neutre d'ammonium, soluble dans H^2O , partie avec l'oléine elle-même pour la saponifier. La manufacture de Villeneuve, après avoir pendant quelques années employé pour l'ensimage l'eau savonneuse, y a complètement renoncé ; le savon, plus économique que l'oléine, avait le grave inconvénient de ne pas donner à la fibre toute la souplesse désirable, ce qui amenait des difficultés à la filature. Il serait à souhaiter que le suint sec, récupéré, fût utilisé pour l'ensimage, non pas en formant des savons alcalins et en utilisant leur dissolution, mais en y cherchant des homologues de l'acide oléique dont la préparation serait relativement simple ; l'élaiérine en effet, partie insoluble du suint, peut servir de point de départ pour la préparation d'un isomère de l'acide oléique : l'acide élaidique, insoluble également dans H^2O , dont la formule brute est $C^{18}H^{33}OOH = C^{18}H^{34}O$; l'élaiérine peut être aisément obtenue par la méthode des précipitations fractionnées à un état de pureté suffisant pour donner un produit qui peut être amené à l'état colloïdal, produit en majeure partie composé d'acide élaidique et qui serait applicable à l'ensimage des draps. Il serait trop long d'insister sur ce point et d'exposer la série des préparations qui amènent d'abord l'élaiérine à fournir l'acide élaidique, qui font passer celui-ci à l'état colloïdal et qui le mettent enfin en état de donner une pseudo-émulsion applicable à l'ensimage ; ce sera probablement l'objet d'une note publiée ultérieurement ; il suffit de dire que la préparation serait peu coûteuse et qu'elle aurait surtout l'avantage d'utiliser un sous-produit aujourd'hui inutile ou presque.

9) L'action lubrifiante de l'ensimage est accrue par le louvetage ou passage au loup, tambour en bois que traverse un axe animé d'un mouvement rapide de rotation (8 à 900 tours à la minute) et dans lequel les flocons de laine entraînés par la rotation de l'axe sont mis en contact plus intime avec l'émulsion d'oléine qui pénètre complètement les fibres. La laine sort du louvetage assouplie et onctueuse au toucher.

10) Elle est prête pour subir le cardage : trois cardes, briseuse, repasseuse et fileuse disposent ses flocons en un matelas continu que la carde fileuse ou boudineuse, munie à son extrémité terminale d'un

diviseur continu à lanières et d'un rotafrotteur (système de 2 manchons de cuir auquel un excentrique communique un double mouvement de latéralité et de rotation) transforme en boudin, ébauche du fil.

11) Le boudin est filé par des métiers belges (filage) à self-action ; puis

12) Le fil est ourdi, c'est-à-dire disposé de façon à former la chaîne du tissu ;

13) La chaîne passe à l'encollage mécanique où elle se charge d'une matière épaississante et agglutinante, à base d'ichtyocolle ;

14) A l'exprimage et au séchage.

15) Le tissage est opéré avec des métiers ordinaires à parenavettes constitués par un écran en treillis métallique fixé au bâtis du métier. Les métiers sont disposés de façon à permettre à l'ouvrière de rester assise pour surveiller le battage de la duite et la marche de la navette.

16) Le foulonnage ou foulage est opéré dans l'usine annexe de Garrigues, par des métiers à foulon à action continue mus par une force motrice hydraulique envoyée par une turbine de 60 chevaux installée sur une branche de dérivation de l'Hérault. Tout d'abord, l'étoffe est lubrifiée à nouveau : les anciens procédés d'imprégnation soit par dissolution aqueuse concentrée de savon sodique, soit par application directe sur la surface de savon potassique suivie d'exposition à la vapeur d'eau ont fait place à Villeneuve à un procédé par saponification directe de l'oléine dans l'intérieur du tissu. L'oléine employée est dite commercialement « de saponification calcaire » : elle est versée à la surface de l'étoffe ; une compression légère en fait pénétrer jusqu'à 14 0/0 ; on ajoute alors de la même manière la lessive de soude, de façon à ce que, tenant compte d'une absorption oléique de 14 0/0, il y ait en fin d'opération dans l'étoffe : acides gras, 64 à 66, soude 12 à 13, H^2O : 20 à 21. La saponification se fait d'elle-même à l'intérieur du tissu : elle a pour effet d'en gonfler les fibres, et, par suite, de « nourrir » l'étoffe ; de l'assouplir en même temps et de la rendre apte à subir sans ruptures les énormes pressions en tous sens que lui imposera le passage entre les cylindres des foulons. Ces pressions font subir à l'étoffe une contraction et un feutrage : les pièces ont à l'entrée 66 mètres de longueur et 2 m. 25 de largeur ; à la sortie leur longueur de 45 à 50 mètres et leur largeur 1 m. 20. Les fils élémentaires constituaient à l'entrée un réticulum perceptible à l'œil nu : à la sortie, gonflés de savon oléosodique, énergiquement comprimés en tous sens, ils se sont res-

serrés et accolés, d'où feutrage de l'étoffe qui, maintenant, est à proprement parler du drap.

Les savons à base de NaOH ou de KOH qui pourraient être extraits du suint ou mieux peut-être l'élaidine, la stéaréine et leurs homologues, convenablement saponifiées, trouveraient dans le foulonnage une application extrêmement rémunératrice. L'emploi du suint sec a été tenté, du reste, avec profit, dans certaines usines allemandes (Aix-la-Chapelle) et dans quelques manufactures françaises : il est à souhaiter qu'il se généralise. Surtout, il serait désirable que les eaux de dégraissage, chargées de savon d'oléine ne soient pas perdues comme elles le sont et que le corps lubrifiant soit récupéré. L'évaporation en bassins plats le permettrait aisément, et les quelques manipulations nécessaires seraient largement payées par la valeur du produit obtenu.

17) Le dégraissage après foulonnage est opéré par lessivages avec des alcalins sous courant d'eau.

18) Malgré les nettoyages, les battages et les épurations successives auxquels la laine a été soumise, malgré le filage et le foulonnage, il reste encore dans le tissu des corps étrangers, brindilles végétales, graines à étendard acéré, fragments de charbons ou de ronces : l'épauillage ou époutillage l'en débarrasse définitivement. Il est opéré par l'action d'un bain d'acide sulfurique dilué à 4 ou 5° Baumé quand il s'agit de draps teints à l'indigo, et d'un bain dans une dilution de chlorure de magnésie à 16° Baumé quand il s'agit de draps teints à la garance que l'acide attaquerait. Dans les deux cas, le drap est essoré sans lavage préalable (ce qui fait que l'acide ou l'alcalin reste à l'intérieur du tissu et détruisent les pailles par corrosion). L'époutillage est parfait après passage long et très lent du drap dans la rameuse carboniseuse (construite par la maison Mathieu Péronne et Humbert).

Lavage puis envoi aux apprêts.

19) L'apprêtage a pour but de donner au drap feutré par le foulonnage le lustre et le brillant nécessaires à sa mise en vente. Le drap passe des machines à chardons végétaux aux machines à chardons métalliques, opérant à sec ou sous courant d'eau, puis aux tondeuses : de nombreux voyages de l'une à l'autre de ces machines (jusqu'à 36 et 40 apprêts pour les draps fins) le mettent définitivement au point.

Les tondeuses enlèvent au drap les poils qui dépassent sa surface : ces poils, rassemblés à la partie inférieure de l'appareil constituent un déchet connu en agriculture sous le nom de bourettes et qui sont

un engrais azoté excellent et très actif. Les déchets de laine renferment en effet 179,8 pour 1.000 d'azote en moyenne. Mélangés aux débris de laine, mis à part par l'assortissage de toisons à l'arrivée, ils forment « l'engrais de laine » dont la teneur en azote est de 13 à 16 0/0, ce qui, au prix commercial de l'azote, 1,50 à 1,60, lui donne une valeur marchande de 21,15 à 24,85 les 100 kilos. Il est employé pour la vigne de décembre à janvier à la dose de 4 à 500 kgs par hectare dans les terres calcaires pas trop sèches (travaux de Lagatu et Sicard).

C'est au cours des apprêts que le drap est soumis à l'imperméabilisation. Le procédé employé à Villeneuve est celui qu'a fait breveter M. Etienne Chevalot en 1891 et 1892.

Ce procédé est excellent : le drap traité par lui est absolument perméable à l'air, imperméable à l'eau. L'imperméabilité résiste aux lavages, savonnages et brossages.

L'usine utilise comme force motrice : 110 chevaux produits par deux machines Farcot à condensation en surface : 25 chevaux provenant d'un moteur hydraulique vertical actionné par une chute de la Dourbie, 60 chevaux produits pour l'usine annexe de Garrigues par une turbine immergée dans une dérivation de l'Hérault. La vapeur est produite par un générateur Belleville muni d'un surchauffeur (2.000 kgs à l'heure). Les foyers brûlent concurremment des houilles maigres de l'Aveyron et des fagots et broussailles provenant des bois du domaine agricole. Les vignes et autres cultures reçoivent comme engrais les déchets de fabrication dont la composition est, pour 100, en poids : C = 49,05 ; H = 6,02 ; Az = 17,11 ; O et S = 24,59 ; cendres = 3,23. Pour 120 à 130 kgs de déchets par an, c'est 40.000 kgs de laine pur : donc $17,11 \times \frac{40\ 000}{100} = 6.844$ kgs d'azote,

soit une valeur en azote seul, de $6.844 \times 1,55 = 10.628$ fr. 20 par an. Il a été discuté assez longuement la question du suintage pour montrer la valeur de l'engrais potassique annuellement à peu près perdue, valeur qui serait décuplée par une utilisation rationnelle des eaux de dessuintage en vue de l'obtention des produits utiles qui ont été rapidement signalés.

FRANCIS MARRE.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Sur l'analyse des miniums, céruse et mastic Serbat,
par M. CH. FRIBOURG (*Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie*, juin 1907, p. 1704).

Après avoir indiqué les différentes méthodes classiques d'analyses et les résultats données par Dumas et Jacquelin en 1832 et 1850, l'auteur donne les résultats de ses propres analyses (miniums).

	Miniums français	
	1	2
Humidité	0,02	0,26
Minium pur. . . .	79,08	69,70
Protoxyde en excès .	20,90	30,27
Insoluble et non dosé.	0,	1,57
	100,00	100,00

	Miniums achetés au Caire				
	1	2	3	4	5
Humidité	0,06	0,06	0,05	0,02	0,06
Minium pur	71,05	68,47	66,32	60,74	65,40
Protoxyde en excès .	26,85	29,83	33,63	39,24	34,54
Insoluble et non dosé .	2,04	1,67	0,	0,	0,
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Pour les céruses en pâte, provenant également du Caire, les résultats analytiques ont donné :

	1	2	3	4	5	6
Huile de lin . . .	10,00	7,00	10,00	7,00	9,00	9,50
Hydrocarbonate de plomb. .	90,00	39,50	45,00	67,80	0,00	90,50
Sulfate de baryte. .	0,00	53,50	45,00	25,20	91,00	"
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Analyses des poudres :

	1	2	4	6
Acide carbonique . .	9,67	3,24	7,20	7,20
Protoxyde de plomb .	84,00	34,00	60,10	85,05
Eau d'hydratation . .	5,99	5,23	5,60	7,75
Sulfate de baryte . .	0,00	57,53	27,10	0,00
Autres impuretés . .	0,34	0,00	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Analyses des mastics Serbat :

	1	2	3	4
Bioxyde de manganèse .	19,70	19,88	19,91	20,94
Oxyde de fer et alumine .	29,17	28,40	28,30	28,00
Sulfate de baryte . . .	23,74	19,81	23,60	21,73
Silice	15,83	19,81	18,00	17,50
Huile de lin.	11,32	11,40	10,16	11,56
Pertes et non dosés . .	0,24	0,70	0,03	0,27
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ch. C.

Production mondiale de l'argent (*Revue Scientifique*, 6 juillet 1907).

Cette production a été, en 1906, de 4 901 tonnes.

C'est très sensiblement le même chiffre qu'en 1905.

Les chiffres approximatifs de la valeur de l'argent et de l'or, en 1906, sont les suivants :

Argent	1.200 millions
Or	2.100 »

Ch. C.

Sur la titration du zinc par le ferrocyanure de potassium, par M. MURMANN (*Bull. Soc. Chim.*, T. II, p. 652).

En partant de la blende, on traite 2 gr. 5 par l'acide chlorhydrique, en présence d'un peu d'acide nitrique, évapore avec de l'acide sulfurique, reprend, précipite par H_2S et peroxyde la liqueur par le brome. Dans le liquide on ajoute 100 cc. d'ammoniaque et 10 cc. de carbonate d'ammoniaque; après filtration, on amène à 500 cc., prend un volume connu, ajoute 5 cc. d'une solution de chlorure d'uranyle à 1 0/0, 10 cc. d'acide chlorhydrique et verse le ferrocyanure dans la liqueur bouillante. Une coloration brune marque l'arrêt.

Ch. C.

Sur la calcination du sulfate de baryum, par M. P. TRUCHOT (*Annales de Chimie analytique*, juillet 1907, p. 267).

L'auteur soutient, contre M. de Koninck et Pellet que la réduction du sulfate en sulfure est encore assez fréquente quand on calcine le *précipité humide*, même dans un moufle à atmosphère franchement oxydante.

Il conclut en admettant la calcination avec le filtre, en atmosphère nettement oxydante, à condition que le précipité soit desséché complètement.

Ch. C.

Recherche de la quinine, par M. J. ABENSOUR (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1^{er} juillet 1907, p. 25).

A 10 cm³ de la liqueur à essayer, ajouter goutte à goutte de l'eau de brome saturée. Quand la fluorescence a disparu, étendre d'un égal volume d'alcool et ajouter 1 à 2 gouttes d'ammoniaque. On remarque une coloration verte brillante.

Pour les solutions très étendues (jusqu'à 1 milligramme par litre) prendre 10 cm³ de liqueur et ajouter :

- 1 goutte d'eau bromée saturée ;
- 1 » de ferrocyanure de potassium à 1/10 ;
- 1 » d'ammoniaque à 1/10 ;

en agitant avec du chloroforme celui-ci se sépare coloré en rose.

Ch. C.

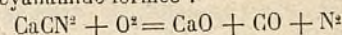
Le noir d'aniline, par M. NÆTLING et LEHNE (*Bulletin de la Société Industrielle de Rouen*, mars-avril 1907, p. 134 et suivantes).

Très longue étude sur le noir d'aniline, traduite par M. O. Piequet faisant suite à la publication parue dans le précédent *Bulletin*. A suivre encore.

Ch. C.

Nouvelle méthode pour la préparation de la chaux azotée, par F. CARLSON (*Bull. Soc. Chim.*, juin 1907, T. II, p. 690).

Le carbure de calcium, au four électrique dans un courant d'azote, ne fixe que 20 0/0 d'azote, quantité bien inférieure à celle du sel de calcium de la cyanamide. Ceci est dû à la présence d'oxygène dans l'azote qui décompose une partie de la cyanamide formée :



En ajoutant 23 0/0 de chlorure de calcium, on abaisse le point de fusion et évite la perte.

Ch. C.

Sur la composition du sulfure de zinc industriel, par M. CH. COFFIGNIER (*Bull. Soc. Chim.*, juillet 1907, T. I, p. 681).

La méthode analytique employée pour l'analyse du lithopone ne convient pas au sulfure de zinc. Il faut admettre que, dans ce dernier, l'oxyde de zinc est à deux états; une partie est soluble dans l'acide acétique faible, l'autre est insoluble.

L'analyse avec dosage du soufre conduit à la composition suivante :

	a	b
ZnS	81,44	80,78
ZnO soluble dans l'acide acétique faible	1,60	1,24
ZnO insoluble dans l'acide acétique faible	11,15	11,52
Humidité	1,54	1,56
Extrait aqueux	1,04	1,08
Eau combinée au ZnS	3,78	3,74
	100,55	99,92

Ch. C.

Encre pour écrire sur le verre (*Oil and Colourmans Journal*, n° 396, p. 1452).

Solution n° 1	Fluorure de sodium . . .	9 drams
	Sulfate de potasse . . .	108 grains
	Eau	16 fl. oz.
Solution n° 2	Chlorure de zinc . . .	216 grains
	Acide muriatique concentré . . .	10 fl. drs.
	Eau	16 fl. oz.

Mélanger parties égales de ces solutions dans un récipient en gutta-percha, ou en cuir, ou en verre revêtu intérieurement d'une couche de paraffine, ou dans un récipient en paraffine.

L. P.

Ciment résistant aux acides.

La *Deutsche Maler Zeitung* donne comme formule : Prendre parties égales d'amiante et de sable fin, mélanger à 3 ou 4 parties de silicate de soude à 30° B. La masse qui est plastique durcit à l'air, elle résiste à la chaleur et devient insoluble dans l'eau. On se sert avantageusement de ce ciment pour réparer les récipients en grès destinés à subir l'action des acides.

L. P.

Le pétrole comme préservatif du bois (*The Oil and Colour Trades Journal*, n° 440, p. 888).

Une variété de pétrole de Californie a été employée pour les traverses employées à la voie ferrée de Santa-Fé. L'huile se compose de 75 0/0 d'asphalte et 25 0/0 d'huile d'éclairage que l'on vaporise avec le concours de la chaleur. Il y a 6 ans, la Compagnie de Santa-Fé a traité d'une façon complète des pins de New-Mexico, Arizona et du Texas avec cette huile, introduite à une température de 180°, sous une pression de 150 pieds par pied carré. Au début de l'année suivante, ces traverses ainsi injectées ont été disposées sur la voie des lignes du golfe Colorado et Santa-Fé, entre Cleveland et Pelican, où une traverse de pin ordinaire ne dure pas plus de 2 ans et celles de pins à longues feuilles au maximum 3 ans. Les traverses ont été retrouvées parfaitement saines après un service de 4 ans 9 mois.

L. P.

Les terres à foulon aux Etats-Unis, par C. L. PARSONS (*The Journal of the American Chemical Society*, avril 1907, p. 601).

Production. — D'après le rapport de l'United States Geological Survey (*Mineral Resources*, 1904, p. 1121) elle a été de 29.400 petites tonnes en 1904. La plus grande partie vient de Floride et sert à raffiner le pétrole. On n'a pas de données exactes sur la production de terre servant au blanchiment des huiles animales et végétales, mais la production en 1906 a dû être proche de 2.500 tonnes pour l'Arkansas, 1.000 tonnes pour la Californie, 400 tonnes pour la Géorgie et 100 tonnes pour la Caroline du Sud. Dans l'année en cours la production de l'Arkansas sera moindre par suite de la cessation du travail chez deux importants producteurs, pendant que l'inverse se produira en Caroline et que l'Alabama produira notablement.

Extraction et préparation. — La terre à foulon s'extrait de façon analogue à celle des autres argiles. Le travail de la couche superficielle a lieu au pic et à la pelle et la fouille établie de la même façon ; elle peut l'être en ébranlant par endroits le banc au moyen d'une charge de dynamite facile à placer ; l'extraction à vapeur est applicable avec avantage. Le bloc de terre doit être ensuite séché jusqu'à 4 à 5 0/0 d'humidité. On peut le faire sous des hangars comme c'est l'habitude pour le kaolin, mais généralement on trouve avantage à opérer au four ou avec un séchoir rotatif. Si on fait choix de séchoirs artificiels, il est extrêmement important d'opérer à une température très

peu supérieure à 100° afin d'éviter une modification de constitution pouvant diminuer le pouvoir décolorant sur les huiles animales et végétales. Dans les séchoirs rotatifs on emploie ordinairement le chauffage indirect afin d'éviter le mélange de produits solides provenant du combustible ; toutefois, quand on peut avoir du pétrole, comme c'est le cas en Floride, le chauffage direct s'emploie avec avantage, la partie la plus chaude du séchoir étant celle d'entrée de la terre humide.

Broyage et tamisage. — Le broyage s'effectue habituellement dans des meules ou des broyeurs à boulets et le degré de finesse est réglé selon l'emploi auquel la terre à foulon est destinée. Pour les pétroles lourds, on concasse grossièrement et au tamis n° 20 à 50. Pour l'huile de coton, l'huile de lard et diverses autres, il faut une poudre très fine.

Dans ce but, la poudre anglaise qui passe au tamis n° 100 est moulue à nouveau et passée au tamis n° 130.

La terre se broie facilement si on l'a au préalable débarrassée du sable qu'elle peut contenir, et elle est peu destructive pour les pierres des meules. Une compagnie de la Caroline du Sud qui travaille avec une terre exceptionnellement dure, a des moulins dont les parois sont revêtues d'émeri.

Usages. — Employée d'abord pour dégraisser les vêtements de laine, dans les procédés de foulage, la chaleur et l'humidité, la terre à foulon sert en droguerie en remplacement du talc comme poudre absorbante. Mélangée au glycérol, elle a des propriétés qui le font employer en médecine pour des applications externes. Toutefois son débouché le plus important est pour le blanchiment et la désodorisation des huiles, pétroles et graisses. L. P.

Savon contre les empoisonnements par le plomb (*The Oil and Colour Trades Journal*, n° 448, p. 1520).

Sarason sature d'hydrogène sulfuré une solution de savon mou et la conserve dans un récipient fermé d'où on peut en prendre au moyen de pression, le récipient se refermant automatiquement. Ce savon préviendrait les empoisonnements par le plomb et autres métaux.

L. P.

Emploi du sulfure de carbone pour le dosage de l'acide salicylique dans les vins, par W. L. DUBOIS (*Jour. Americ. Chem. Soc.*, 29, 293).

Pour éviter l'influence perturbatrice qu'exercent sur la réaction de l'acide salicylique avec les sels ferriques, les matières tannantes, les matières colorantes et autres substances contenues dans le vin, on est obligé d'extraire cet acide par l'éther de pétrole. Les auteurs ont constaté que ce dissolvant ne dissout qu'une très petite portion de l'acide salicylique et ont essayé l'emploi d'autres dissolvants (C_6H_6 — CS_2 — CCl_4 — $CHCl_3$ — mélange éther de pétrole 90 0/0 et éther 10 0/0) et ont constaté que c'est le sulfure de carbone qui convient le mieux ; le chloroforme et le mélange ligroïne éther dissolvent trop de matières colorantes. J. D.

Quelques expériences avec le trioxyde de chrome,
par Maurice R. READ (*Chem. News.*, 95. 159).

Introduit dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen, la destruction de CrO_3 est accompagnée d'une lueur d'un blanc éblouissant.

Lorsqu'on chauffe CrO_3 dans un courant de gaz d'éclairage ou d'hydrogène, il reste dans la nacelle un résidu, mi-fondu, vert, dans le milieu, une substance pourpre aux deux extrémités et entre les deux, de l'oxyde Cr_2O_3 vert.

Par chauffage dans un courant de CO_2 , les gaz obtenus rendent éclairante la flamme d'un Bunsen. Il en est de même en le chauffant dans un courant d'azote.

Le chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 se comporte dans la flamme du Bunsen comme le CrO_3 .

Le résidu pourpre est probablement constitué par l'oxyde violet Cr^{5+} ou par du CrO^2 coloré par du CrO_3 non transformé.

J. D.

Dosage des alcools supérieurs dans les spiritueux,
par CH. BEDFORD et R. L. JENKS (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 26. 123).

Les auteurs emploient la méthode Allen-Marquardt et on trouve des résultats quantitatifs en opérant ainsi :

1° Dilution du spiritueux à doser jusqu'à la teneur de 20 0/0 d'alcool éthylique ;

2° Addition de 25 gr. de chlorure de calcium sec pour 30 cc. ;

3° Epuisement en deux fois avec 50 cc. de tétrachlorure de carbone à chaque battage ;

4° Lavage de 100 cc. de CCl_4 avec deux fois 20 cc. de solution saturée de chlorure de calcium ;

5° Ethérification des alcools supérieurs dans la solution de CCl_4 ;

6° Finalement évaluation par la méthode à l'iode.

J. D.

Sur le dosage de l'acétanilide et de la phénacétine dans les préparations pharmaceutiques,
par JOSEPH L. TURNER et CHARLES E. VANDERKLEED (*Amer. Journ. Pharm.*, 79, 131)

La préparation à analyser est extraite au chloroforme.

L'extrait est alors additionné d'une solution alcoolique légèrement aqueuse de soude et portée à l'ébullition pour saponifier l'acétanilide ou la phénacétine.

L'alcool est évaporé au bain-marie et le résidu aqueux dans lequel se trouve l'acétate de soude est extrait à l'éther pour éliminer l'aniline formée.

L'acétate reste dans la solution aqueuse, on l'additionne d'acide phosphorique à 85 0/0 et on distille avec la vapeur d'eau.

L'acide acétique entraîné est dosé volumétriquement par une solution titrée de soude en employant comme indicateur la phénolphthaléine, 1 cc. de NaOH normale = 0,13409 gr. d'acétanilide = 0,17779 phénacétine.

J. D.

Sur une nouvelle réaction du chloral, par ERCOLE COVELLI (*Chem. Zeitg.*, 31, 342).

Le chloral donne, avec les corps gras, en présence d'agents déshydratants, une substance bleu verdâtre caractéristique.

On chauffe 1 gr. d'huile de ricin, pendant 10 minutes, dans une capsule de porcelaine, au bain d'eau, et l'on jette au milieu un fragment de trichlorure d'antimoine ; il se produit un cercle de couleur bleue.

Pour caractériser le chloral de sa solution aqueuse, on extrait à l'éther, ajoute 1 à 2 cc. d'huile, puis on évapore l'éther, sèche sur SO^2H_2 et on ajoute alors, après chauffage, le chlorure d'antimoine.

J. D.

Sur l'acétylation de quelques oxycelluloses, par EMIL R. V. HARDT (*Monatshefte f. Chemie*, 28-73).

Les auteurs ont examiné de quelle façon se comportent les oxycelluloses lorsqu'on les traite par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique, comme l'ont fait pour la cellulose Skranp et König d'une part (*Monatshefte f. Chemie*, 22, 1014) et Maquenne et Goodwin (*Bull. Soc. Chim.* (3) 31, 854).

Avec toutes les oxycelluloses essayées, ils ont obtenu le même cellobiose-octacétate fusible à 228° que l'on peut obtenir également par acétylation de la cellulose, mais en diverses quantités.

La cellulose pure donne environ 25 0/0 de produits acétylés (du poids du produit employé). On en obtient environ la même quantité au moyen de l'hydracellulose.

L'oxycellulose préparée au moyen de l'acide azotique en fournit 16 0/0 (à côté d'un produit secondaire amorphe, soluble dans l'acide acétique, fusible à 160-170°).

L'oxycellulose produite par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur le coton n'en produit que 7 0/0 à côté de 10 0/0 d'acidcellulose.

De tout ceci il ressort que toutes les oxycelluloses contiennent encore dans leur molécule le groupement cellobiose, mais, très vraisemblablement, en quantité moindre que dans la cellulose pure.

J. D.

Composition chimique des caoutchoucs, par PHILIP SCHIDROWITZ et FREDERICK KAYE (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 26, 126).

1° Composition chimique de quelques bandages d'automobiles. Les auteurs ont examiné l'enveloppe en caoutchouc de différentes provenances et ont trouvé :

Teneur en caoutchouc . . .	30,82 à 85,10 0/0
	2,80 à 17,98 »
Teneur en soufre	2,78 à 9,80 »
Soufre de vulcanisation . . .	0,76 à 6,82 »
	2,12 à 56,60 »
Factices	0 0/0
Rapport caoutchouc à . . .	5,10 à 23,5
Coefficient de vulcanisation .	0,89 à 10

J. D.

DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ⁽¹⁾374.532. — **Procédé de décoloration des corps gras,**

Par M. Auguste MARCELLIN.

A diverses reprises on a essayé d'employer pour la décoloration et le blanchiment des corps gras, tels que huiles, graisses, etc., le chlore ou l'eau oxygénée. Mais, soit que ces agents décolorants aient été mis en contact avec des corps gras non émulsionnés, soit au contraire que ces corps aient été trop fortement émulsionnés, les résultats ont toujours été mauvais.

Il a donc fallu chercher le moyen de mettre en contact intime toutes les molécules du corps à blanchir avec l'agent décolorant afin de permettre à ce dernier de détruire dans toutes les molécules les principes colorants qu'elles contiennent.

La présente invention a pour objet un procédé qui permet l'emploi des agents décolorants, tels que le chlore, avec une grande facilité, un prix de revient peu élevé et la certitude d'obtenir des résultats parfaits.

Ce procédé consiste à faire agir le décolorant dans des conditions spéciales sur des émulsions légères.

Pour 100 kilogrammes de corps gras, on procédera par exemple de la façon suivante :

Dans un récipient susceptible d'être chauffé on place 100 kilogrammes du corps gras à décolorer, on ajoute environ 100 kilogrammes de lessive de soude caustique à 4° Baumé environ et environ 100 kilogrammes de lessive de carbonate de soude à 4° Baumé environ. On chauffe en brassant le mélange ; lorsque l'ébullition approche, on ajoute, suivant le degré de coloration du corps gras, de 3 à 10 kilogrammes de chlorure décolorant dilué dans environ 50 litres d'eau.

(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagée de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

On provoque l'ébullition que l'on maintient jusqu'à évaporation de la plus grande partie de l'eau. On obtient finalement une masse émulsionnée partiellement saponifiée et parfaitement décolorée.

Cette émulsion peut être employée soit directement pour faire du savon, et il est prudent dans ce cas de la laisser refroidir pendant quelques heures avant de l'empâter, soit à l'état de corps gras après avoir régénéré la portion saponifiée en chassant la base par un acide fort ; dans cet état elle peut être vendue comme corps gras ou, le cas échéant, être employée pour en faire des bougies après en avoir extrait l'oléine.

L'opération du blanchiment se fait dans les appareils usuellement employés pour des opérations de ce genre ou analogues. Le brassage est effectué soit au moyen d'agitateurs mécaniques, soit par une pompe centrifuge.

375.147. — **Procédé et appareil pour la saponification des graisses ou huiles**

Société dite : THE KARSAM SOAP COMPANY LIMITED

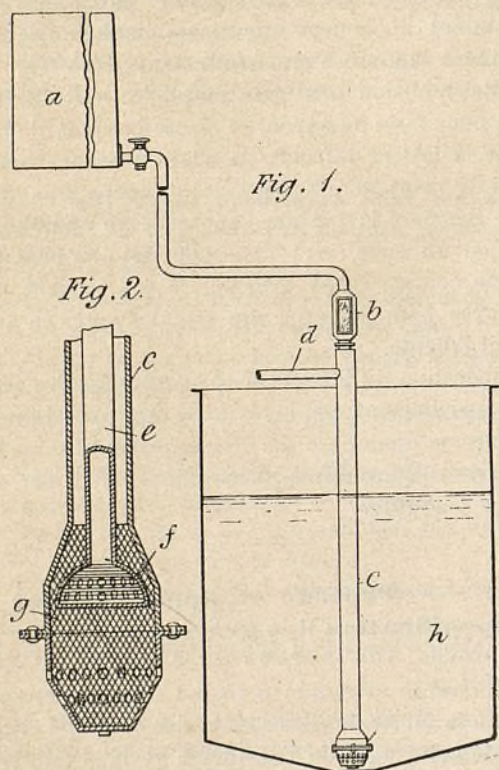
La présente invention a trait à des perfectionnements à la fabrication du savon, des détersifs et produits de nettoyage, de l'ensimage et de la matière à bougie.

D'après la présente invention on obtient des savons neutres ou sensiblement neutres et, si on le désire, la proportion voulue de glycérine, par l'injection de graisse, terme qui doit être entendu comme s'étendant aux huiles, dans une solution d'alcali caustique, l'expression alcali caustique s'appliquant à la soude caustique ou à la potasse caustique. La force de cette solution peut varier, mais en général elle ne dépasse pas une densité de 1,383 ; sa force à la fin de l'opération doit aussi être telle qu'elle permette au savon de rejeter son excédent d'alcali et de glycérine.

On peut injecter, en même temps que la graisse ou huile, du pétrole ou une huile minérale analogue, et l'on peut préparer d'une manière analogue de la ma-

tière à bougie en injectant du pétrole et de la stéarine dans la soude caustique.

La substance saponifiable doit, dans la très grande majorité des cas, être injectée à l'état finement divisé mais, lorsqu'il s'agit d'une substance très facilement saponifiable telle que la stéarine mélangée à une petite quantité de pétrole elle peut être ajoutée sous la forme d'un ou plusieurs courants continus, chacun de ces courants étant de volume très faible et introduit bien au-dessous de la surface de la solution de soude et de potasse.



La présente invention peut être mise à exécution au moyen de l'appareil représenté aux figures 1 et 2 du dessin ci-joint, dans lequel *a* est un réservoir d'emmagasinage, *b* un indicateur muni d'une fenêtre vitrée, *c* le tube extérieur d'un injecteur, *d* un tube pour l'introduction de vapeur ou autre fluide, *e* le tube interne de l'injecteur, *f* une chambre interne de pulvérisation remplie de treillage ou toile métallique et *g* une chambre externe de pulvérisation remplie toile métallique à mailles serrées, *h* est la cuve ou chaudière.

Les exemples ci-après feront mieux comprendre l'invention.

Exemple I. — On introduit dans le réservoir *a* un

mélange rendu liquide par chauffage, de vingt parties de suif, cinq parties de résine et cinq parties de pétrole. Ce mélange est ensuite amené, au travers des chambres de pulvérisation *f* et *g*, à l'état finement divisé dans le fond de la cuve *h* qui contient une solution chaude de soude caustique d'une densité de 1,116. Après qu'on a fait bouillir pendant un temps très court, l'opération est terminée et le savon en grumeaux monte à la surface. Si on l'abandonne pendant un temps suffisant, comme dans le procédé ordinaire, il rejette tout son excédent d'alcali ainsi que la glycérine et deviendra un savon fermé qui pourra être extrait et moulé de la façon usuelle.

La proportion de pétrole peut être soit fortement augmentée soit entièrement supprimée selon l'espèce particulière de savon ou autre produit que l'on désire.

La force de la solution alcaline peut aussi varier entre des limites très écartées, mais il est bon d'employer au départ une solution de la force indiquée ci-dessus ; pendant l'opération la force de la solution peut être élevée jusqu'à une densité d'environ 1,383 et réduite, quand cela est nécessaire, vers la fin, à une force telle que le savon puisse rejeter l'excédent.

Quand on désire obtenir la production usuelle de glycérine, la force de solution ne doit pas dépasser une densité de 1,2.

On peut prendre des quantités déterminées de solution alcaline et de graisses, etc., en proportions convenables pour former un savon hydraté, ou bien, pour faciliter le procédé usuel de fabrication du savon, les graisses, etc., sont injectées comme il est dit ci-dessus dans une faible solution alcaline jusqu'à ce que tout l'alcali soit neutralisé, puis relargué de la manière usuelle.

Exemple II. — Un savon mou avec ou sans pétrole est préparé exactement de la même façon que le savon dur, en substituant de la potasse caustique à la soude caustique ; les avantages sont que l'on peut employer une solution fortement alcaline et éviter ainsi l'évaporation dans les dernières phases de l'opération ; en même temps le savon rejettera son excédent d'alcali et la glycérine, comme dans le cas du savon dur, ce qui jusqu'ici était impossible. Ou bien on peut employer les proportions exactes d'alcali et de matière saponifiable pour produire un savon qui peut contenir sa glycérine, comme dans le procédé usuel, l'avantage étant alors une saponification pratiquement immédiate et le fait qu'il n'est besoin que d'une faible évaporation, ou même d'aucune. La force de la solution de potasse peut varier comme il

a été dit pour l'exemple I, mais la force correspondante à une densité de 1,143 convient très bien.

Exemple III. — Pour faire un lubrifiant ou un ensimage, on introduit d'une façon analogue, dans la solution de soude ou de potasse, un mélange de quinze parties de pétrole avec trente parties d'huile d'olive ou vingt-cinq parties d'huile de baleine.

Exemple IV. — Pour faire de la matière à bougie convenant pour des veilleuses, on chauffe une partie de stéarine avec une partie de cire fossile et on les mélange avec une partie de pétrole. Ce mélange est alors injecté de la manière décrite précédemment dans une masse de solution de soude caustique d'une densité de 1,036 à une température d'environ 93° C en retirant le mélange de dessus la lessive caustique aussitôt que possible afin d'éviter un contact prolongé avec la lessive, autrement la saponification irait trop loin et la masse s'épaissirait et deviendrait granuleuse.

Un des avantages de la présente invention est que l'opération peut être effectuée en chaudière ouverte même en cas d'addition d'huile minérale ; de plus, l'huile minérale ne se séparera pas après une ébullition prolongée même quand le savon en contient une très forte proportion.

On a déjà obtenu précédemment, par un procédé quelque peu semblable, un savon dur contenant de la potasse, mais l'alcali caustique était si fortement concentré que la graisse saponifiée contenait, incorporé mécaniquement à sa masse, un énorme excès d'alcali qui ne pouvait être éliminé. En outre le produit n'était pas un savon commercial ordinaire. Enfin on ne pouvait obtenir, avec ce procédé, la proportion convenable de glycérine.

375.357. — Production d'oxyde de baryum et de cyanures

SOCIÉTÉ BADISCHE ANILIN ET SODA-FABRIK

La préparation de l'oxyde de baryum en chauffant un mélange de carbonate de baryum et de charbon, ainsi que la fabrication des cyanures en chauffant un mélange d'oxydes, d'hydroxydes, de carbonates, etc., des terres alcalines avec du charbon dans un courant d'azote sont des procédés dont l'exploitation industrielle, quoique souvent tentée, n'a pu être réalisée jusqu'ici en raison des énormes difficultés techniques qu'elle rencontre.

Un des principaux inconvénients consiste dans le fait qu'un chauffage inégal du mélange à calciner est inévitable dans les appareils jusqu'à présent, et

que la terre réfractaire est fortement attaquée aux hautes températures qui sont nécessaires, surtout par la baryte elle-même.

Or on a fait, suivant la présente invention, la découverte surprenante qu'on obtient d'excellents résultats si l'on renonce au principe du travail continu, qui serait de prime abord plus avantageux au point de vue économique, et si l'on opère la calcination dans des cazettes empilées ou dans des tuyaux de profil quelconque, chauffés de façon intermittente en opérant de manière que la direction principale

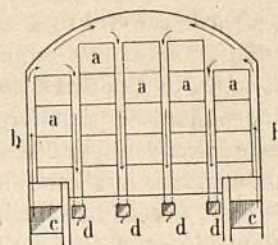
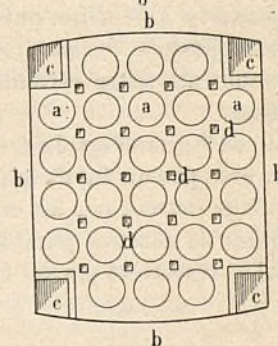


Fig. 2



des gaz de chauffage soit parallèle à l'axe des piles de cazettes ou des tuyaux. On obtient de la sorte une transmission lente de la chaleur de combustion et par ce fait un chauffage uniforme des cazettes ou des tuyaux, et on évite tout surchauffage, les gaz de chauffage n'étant pas soumis sur leur chemin à des variations importantes de direction ou de calibre. Les tuyaux (cornues) ou les piles de cazettes (ces dernières, pouvant plus facilement se remplacer, sont plus avantageuses) ne sont pas scellés dans le four, mais au contraire disposés de façon à pouvoir être aisément changés. On obtient de la sorte avec un bon rendement de l'oxyde de baryum très riche et d'excellente structure poreuse, ou des cyanures avec une teneur en azote dépassant 80 0/0 du maximum théorique.

En admettant que les cornues ou les piles de cazettes soient placées verticalement, il importe peu

que la flamme soit dirigée de bas en haut ou de haut en bas. On peut aussi, par exemple, exposer un côté des cornues ou des cazettes à la flamme ascendante et l'autre à la flamme descendante, etc. Par contre, la condition essentielle est que la direction principale de la flamme soit parallèle à l'axe des cornues ou des cazettes.

La mise en œuvre du procédé est illustrée, en élévation et plan, par les figures 1 et 2 du dessin annexé.

a représente les cazettes empilées remplies du mélange à calciner *b* est laboratoire d'un four à gaz dans lequel les piles de cazettes sont mises en rang. Les gaz de chauffage entrent par les quatre carnaux *c* situés dans les coins, ils montent d'abord verticalement et se détendent dans l'espace libre ménagé sous la voûte, puis ils redescendent parallèlement aux piles de cazettes *a* pour arriver aux conduits de dégagement *d* disposés dans le sol. Le chauffage a lieu de façon intermittente, c'est-à-dire qu'une chambre fraîchement enfournée est d'abord chauffée lentement à la température nécessaire, puis maintenue à cette température jusqu'à ce que la réaction soit achevée, après quoi on laisse refroidir la chambre et vide les cazettes.

Il est évident que le chauffage du four peut s'effectuer en sens inverse par un feu de sole, de façon que les gaz de chauffage entrent par les orifices *d*, montent entre les piles de cazettes parallèlement à leur axe longitudinal et ressortent par les conduits *c*.

374.321. — Procédé de cristallisation rapide, en dehors de tout métal, des solutions de bitartrate de potasse et d'autres sels.

COMPAGNIE FRANÇAISE DES PRODUITS TARTRIQUES

Ce procédé consiste à faire circuler les solutions filtrées ou non dans une série de caniveaux demi-cylindriques de grès formant labyrinthe et assemblés par du ciment ou du mastic résistant à l'attaque des liquides avec lequel il est en contact.

La disposition et le mode d'assemblage de ces caniveaux sont représentés sur le dessin ci annexé dans lequel :

La figure 1 est une coupe transversale suivant la ligne 1-1 de la figure 3, de plusieurs caniveaux assemblés ;

La figure 2 est une coupe transversale à plus grande échelle d'une brique de joint reliant deux caniveaux par leurs côtés adjacents ;

La figure 3 est une vue en plan des caniveaux, les briques de joint supposées enlevées.

Ces caniveaux sont constitués par une série d'éléments *a* réunis bout à bout ; ces caniveaux communiquent ensemble par des coudes *b* (fig. 3) et sont assemblés latéralement au moyen de briques spécialement *c* (fig. 2) formées, comme les caniveaux *a*, d'éléments placés bout à bout.

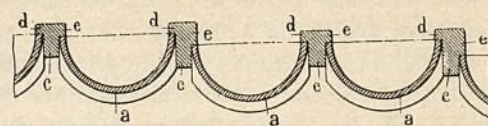


Fig. 3

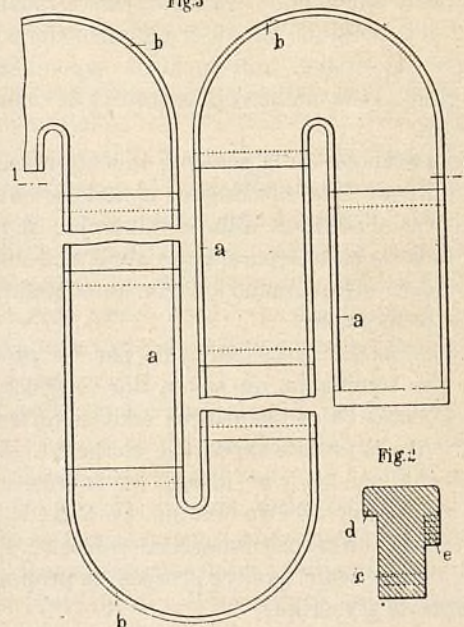


Fig. 2

Ces briques de joint *c* comportent des talons *d* et *e* par lesquels ils reposent sur les bords des caniveaux *a* ; le talon *d* est de hauteur constante tandis que celui *e* varie pour chaque élément (comme l'indique le tracé ponctué figure 2) de manière à correspondre aux différences de hauteur résultant de la pente en sens inverse des caniveaux. C'est ainsi que pour l'élément de joint *c* situé à l'intérieur de chaque coude, les talons *d* et *e* se trouvent à peu près dans un même plan, cette différence allant en augmentant pour chacun des éléments suivants pour atteindre son maximum à l'extrémité opposée.

Ces caniveaux sont établis en pente légère (un millimètre par mètre environ) de façon à régler la vitesse du liquide d'après la rapidité de cristallisation.

La longueur du labyrinthe est établie en fonction de la pente et du débit de l'appareil, de façon que les liquides arrivant à l'extrémité soient suffisamment refroidis par l'air pour déposer leurs cristaux.

Les eaux-mères refroidies s'écoulent dans une citerne, une cuve ou tout autre récipient, elles sont reprises par une pompe et envoyées dans la cuve à dissolution pour une nouvelle opération.

On a ainsi une fabrication continue et très rapide toutes les fois que les nécessités commerciales n'exigent pas des cristaux de fortes dimensions.

Dans le cas où de gros cristaux sont exigés, on peut combiner ce réfrigérant avec le système des cristallisoirs ordinaires. Pour cela on fait d'abord cristalliser dans les cristallisoirs pour avoir de gros cristaux, quand les eaux-mères sont à une température convenable on les fait circuler dans les caniveaux pour achever de les épuiser.

La courbe de solubilité du produit à obtenir indiquera à quelle température on doit procéder à cette opération. Pour certains sels, le temps que l'on perd en attendant le refroidissement complet en cristallisoirs n'est pas compensé par l'augmentation du rendement en cristaux, toutes les fois que le produit sera vendable ou utilisable en menus cristaux il y aura avantage à terminer la cristallisation par ce procédé.

En particulier, dans le cas de la fabrication de la crème de tartre, les crèmes contenant plus de un cent millièmes de plomb ou un millionième d'arsenic sont confisquées et les vendeurs punis d'une amende.

Le fabricant pour satisfaire à ses exigences doit précipiter les métaux : fer, cuivre, plomb, arsenic, contenus même à l'état de traces dans ses liquides saturés, la cristallisation dans ces conditions ne peut être opérée en présence d'un métal quelconque qui serait attaqué par l'acide tartrique du bitartrate de potasse et viendrait souiller par ses sels les cristaux obtenus.

Le grès verni au sel, inattaquable aux acides se prête bien à cette opération et les caniveaux décrits ci-dessus s'exécutent sans difficulté. Les cristaux qui se déposent dans le cristallisoir se détachent facilement ; ils sont ensuite concassés, lavés, séchés et réduits en poudre pour être livrés au commerce.

Ce procédé présente l'avantage précieux de produire des cristaux voisins de 100 pour 100 dans les parties où le liquide cristallise à haute température.

Pour les produits pouvant cristalliser dans le métal, les caniveaux peuvent être métalliques. On activera la cristallisation tout en récupérant une partie de la chaleur des liquides en munissant le laby-

rinthe d'un double fond dans lequel on fait circuler en sens inverse des solutions, les eaux-mères à réchauffer ou de l'eau froide.

Une ventilation énergique, enlevant la vapeur dégagée des liquides chauds, favorise aussi le refroidissement surtout en été.

375.792. — Transformation de l'azote de la tourbe en ammoniacque.

Par MM. Maurice-Léon GAILLOT et Paul BRISSET.

La présente invention a pour but de transformer l'azote organique de la tourbe en ammoniacque par une combustion lente. Cette combustion s'effectuera dans un foyer dans lequel l'accès de l'air sera très réduit, par exemple dans un four ou foyer continu avec ou sans injection de vapeur d'eau. L'opération se fait d'une manière satisfaisante dans un four à cuve tel qu'un four à chaux continu qui sera muni à sa partie inférieure d'une valve permettant de régler l'arrivée de l'air. A la partie supérieure, le four sera muni d'une trémie de chargement pourvue d'une plaque ; un tube disposé latéralement servira à l'évacuation des produits de la combustion qui seront envoyés dans les appareils où l'ammoniacque sera recueillie.

La tourbe pourra être employée sèche ou humide, pure ou mélangée à d'autres matières organiques azotées.

L'ammoniacque renfermée dans les gaz qui s'échappent du foyer peut être absorbée de diverses façons, soit par lavage de ces gaz avec des solutions acides ou salines, soit par contact avec des matières solides et notamment des superphosphates, ou encore de la tourbe imprégnée de solutions acides ou salines, les produits obtenus étant surtout destinés à servir comme engrais.

375.386. — Procédé de fabrication de l'oxyde de baryum anhydre, en vue notamment de la production du bioxyde de baryum spongieux, avec récupération totale des acides nitreux.

Par MM. Claudius LIMB et Francisque LOUIS.

Le procédé classique de fabrication du bioxyde de baryum consiste à chauffer au rouge sombre, dans un simple courant d'air, de préférence dépouillé de son acide carbonique, la baryte ou oxyde de baryum anhydre : ce corps, absorbant l'oxygène, se transforme en bioxyde de baryum.

L'expérience a montré qu'il était nécessaire, pour

avoir une transformation bien complète, d'employer une baryte ayant une grande porosité, sans quoi la transformation n'est que superficielle, et, par suite, très incomplète. On sait que la baryte qui provient de la calcination du nitrate est la plus convenable pour cet usage, c'est-à-dire la plus apte à absorber complètement l'oxygène, de façon à devenir entièrement, ou à bien peu près, du bioxyde de baryum.

Malheureusement, la baryte obtenue par calcination du nitrate est d'un prix de revient très élevé, ce qui a déterminé beaucoup de chimistes à chercher d'autres procédés de fabrication ; néanmoins, la baryte du nitrate peut être considérée comme la meilleure.

Le prix très élevé de la baryte du nitrate provient de ce que l'acide nitrique est détruit par la calcination. Les gaz provenant de cette opération contiennent bien une partie de l'azote à l'état de composés récupérables par l'action combinée de l'air et de l'eau ; mais il y a en outre de l'azote libre, du protoxyde d'azote, de l'oxygène, en proportions variables suivant la façon de conduire la calcination et suivant le moment considéré.

Le procédé qui fait l'objet de cette invention consiste à faire passer tous les gaz qui ont échappé à l'action de l'eau pure (ou tenant en solution de l'hydrate de baryte ou en suspension du carbonate), avec ou sans addition d'air, dans un appareil quelconque dans lequel éclatent des étincelles électriques en grand nombre. Ces étincelles proviennent soit de machines électrostatiques, soit de bobines d'induction, soit de transformateurs, soit de dynamos à courant continu ou alternatif, donnant directement la tension suffisante, avec ou sans condensateurs.

Au sortir de ce déflagrateur, on a pour ainsi dire tout l'azote qui avait échappé à la récupération chimique, à l'état d'acide nitreux ou hypoazotique. Il suffit d'absorber ces acides par l'eau ou par une solution alcaline de baryte ou un lait de carbonate.

Suivant la nature des étincelles, on obtient en proportions très variables du nitrite et du nitrate ; mais cela importe peu pour la fabrication : le nitrite donnant tout aussi bien par calcination de la baryte apte à se transformer en bioxyde.

Par extension, on peut appliquer ce procédé à toute récupération des gaz nitreux provenant des réactions dans lesquelles l'acide nitrique (ou même nitreux) est décomposé. On peut citer, par exemple, la fabrication du sulfate de cuivre, à l'aide du cuivre, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, auquel on emprunte l'oxygène nécessaire. On peut récupérer les gaz par ce procédé.

On peut encore citer la fabrication des antimoniatés par calcination de l'antimoine ou de l'oxyde d'antimoine avec le nitrate correspondant à la base dont on désire obtenir l'antimoniate, etc.

374.902. — **Procédé de fabrication de l'acide azotique.**

Par VALENTINER et SCHWARZ.

L'invention a pour objet un procédé de fabrication rapide d'acide azotique à un haut degré de concentration et parfaitement pur.

On a trouvé que la décomposition du salpêtre (sel sodique) dans un espace vide d'air ou à air raréfié s'effectue beaucoup plus rapidement si l'on prend soin que le salpêtre soit entouré de tous côtés, pendant toute la durée de l'opération, par la masse d'acide sulfurique nécessaire à sa décomposition.

Dans la fabrication de l'acide azotique d'après les procédés par le vide usités jusqu'ici, on maintenait dans tout l'appareil un certain vide, de telle sorte que l'on devait compter avec l'inconvénient que le salpêtre surnageait sur l'acide sulfurique et qu'il se produisait un ralentissement de la distillation.

Les essais de l'inventeur ont démontré que l'on active considérablement la distillation si l'on opère cette distillation en travaillant avec surpression dans la cornue et au contraire avec dépression à la condensation. A cet effet, les vapeurs d'acide azotique qui se dégagent sont étranglées précisément à l'endroit où elles abandonnent la cornue pour pénétrer dans la partie où s'opère la condensation. On choisit cet étranglement à peu près de manière que son diamètre soit la moitié de celui du serpentín de condensation. Les gaz dégagés à la distillation ne peuvent pas passer librement à travers l'étranglement et sont ainsi amenés à maintenir le salpêtre plongé dans l'acide sulfurique, tandis que le vide existe à la condensation. L'action de l'acide sulfurique sur le salpêtre est, sous une certaine pression, beaucoup plus énergique et contribue ainsi à diminuer dans une très grande mesure la durée de la distillation.

Les gaz étranglés sont partiellement condensés dans un serpentín réfrigérant (en terre), dont la sortie est prolongée assez loin pour arriver jusqu'au fond du premier vase récepteur. L'acide azotique condensé s'accumule dans ce vase et forme une fermeture ; les gaz arrivant ensuite sont contraints de traverser l'acide azotique constituant la fermeture, et s'échappent, chargés des gaz NO^2 , HCL , etc., altérant la pureté de l'acide azotique, vers un deuxième et

un troisième vase récepteur, pour y être traités de la même manière. L'acide azotique ainsi obtenu est donc débarrassé des oxydes d'azote inférieurs et des composés du chlore. Ces derniers sont arrêtés au passage par des récipients convenables et mis par là hors d'état de nuire à la pompe à air.

374.216. — Auzies. — Procédé industriel destiné à extraire rapidement et à peu de frais la magnésie (M. G. O.) de la dolomie.

374.231. — Farbenfabriken. — Production d'éthers d'acides gras supérieurs monoiodés.

374.237. — Industrie Gesellschaft. — Fabrication de l'acide azotique pur à l'état concentré du commerce.

374.321. — Produits tartriques. — Cristallisation rapide en dehors de tout métal des solutions de bitartrate de potasse et d'autres sels.

374.370. — Lederer. — Obtention d'éthers cellulose ayant la forme primitive de la cellulose employée.

374.378. — Farbenfabriken. — Production d'éthers alcoyliques de la série aromatique.

374.286. — Badische Anilin. — Production de colorants teignant sur cuve.

374.179. — Rivière. — Appareil et procédé de fabrication de savon de toute espèce.

374.225. — Arledter. — Procédé de fabrication du savon solide de résine.

374.322. — Ivesson. — Rafratchissement des graisses, matières grasses ou autres matières similaires.

374.351. — Bernard. — Fabrication de savons et lessives aux pyrophosphates.

274.167. — Hesse. — Procédé d'épuration des huiles de pin.

374.395. — Peyrusson. — Nouveau celluloid.

374.281. — Langelé. — Turbo-nettoyeur d'air et de liquides.

374.162. — Jean. — Procédé d'obtention d'extraits pseudo tanniques.

374.525. — Riedel. — Fabrication des silicates hydratés.

374.540. — Poulenc. — Séparation du thorium du cérium et des terres rares en général.

374.557. — Prost. — Calcination de l'alumine.

374.594. — Pansiot. — Matière albuminoïde pouvant remplacer l'albumine de bœuf.

374.643. — Allgemeine. — Procédé pour ozoniser les gaz contenant de l'oxygène.

374.673. — Badische Anilin. — Production d'hydro-sulfite zincique solide et stable.

374.495. — Mils. — Fabrication d'une couleur blanche au moyen de minerai de plomb.

374.609. — Tirribillot. — Perfectionnements à la fabrication des peintures.

374.642. — Chemische Fabriken. — Fabrication et mode d'emploi de nouvelles combinaisons de matières colorantes à base de soufre.

374.715. — Silbermann. — Fabrication de substances colorantes du genre des indulines.

374.656. — Himalaya. — Perfectionnements dans les explosifs.

374.532. — Marcellin. — Procédé de décoloration dans les corps gras.

374.468. — Bronlow. — Caoutchouc artificiel.

374.611. — Schmied. — Fabrication d'une poix absolument neutre pour brasseurs.

374.483. — Kestner. — Filtre à air à nettoyage continu.

374.590. — de Cambourg. — Filtre de table.

374.607. — Toninetti. — Nouveau système de filtre.

374.902. — Valentiner. — Fabrication de l'acide azotique.

375.007. — Cayton Aniline Co. — Fabrication des éthers sels disobornéols.

374.800. — Vidal. — Préparations de colorants soufrés bleus et noirs.

374.832. — Actien Gesellschaft. — Préparation d'acide sulfonique de la série de la safranine.

374.833. — Actien Gesellschaft. — Préparation de colorants bleus pour la laine de la série de la safranine.

374.948. — Farbwerke. — Fabrication de la phénylglycérine.

374.932. — Himalaya. — Fabrication des explosifs.

374.855. — Benechet. — Encaustique lavable pour parquets et linobunes.

374.883. — Jannin. — Matière plastique à base de caseïne.

374.849. — Wilton. — Perfectionnements apportés aux appareils laveurs de gaz.

374.974. — Broabbent. — Appareil combiné pour le traitement des eaux résiduaires industrielles.

374.805. — Ferraguti. — Fabrication de cuir factice.

375.028. — Schwickerath. — Fabrication d'un produit soluble à base d'albumine extrait du poisson.

375.031. — Clayton. — Dispositif de réglage automatique pour fours à soufre.

375.076. — Favier. — Fabrication électro-chimique des permanganates alcalins et alcalino-terreux.

375.117. — Fromont. — Chambre de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique.

375.167. — Imbert. — Préparation dichloréthoxyéthylène.

375.168. — Imbert. — Préparation d'éthers et d'acides chloracétiques.

375.191. — Kjellin. — Appareil pour la réduction des métaux ou des métaux de leurs combinaisons.

375.055. — Farbwerke. — Fabrication de la phénylglycine et de ses homologues.

375.162. — Farbwerke. — Production d'indigo facilement réductibles.

375.171. — Austen. — Préparation propre à enlever la peinture et son mode de fabrication.

375.137. — Selbach. — Pétard.

375.147. — Karsam. — Procédé et appareil pour la saponification des graisses ou huiles.

375.118. — Raffineries réunies. — Extraction du caoutchouc brut.

374.078. — Schwarez. — Macérateur à refroidissement d'air pour distilleries.

375.098. — Perrin. — Appareil de filtration des liquides.

375.040. — Sovereign. — Machine pour déchiqueter et trier le cuir et les matières analogues.

375.185. — Zephyrleder. — Fabrication d'un cuir avec la peau extérieure des boyaux.

375.314. — Pagès. — Dispositifs d'obtention directe des pyroligneux.

375.342. — Sinding. — Traitement des gaz nitreux dilués en vue de leur concentration.

375.349. — Brisset. — Dispositif pour fabriquer l'acide nitrique et autres composés à l'aide des gaz.

375.357. — Badische Anilin. — Production d'oxyde de baryum et de cyanures.

375.386. — Limb. — Fabrication de l'oxyde de baryum anhydre en vue notamment de la production du bioxyde de baryum spongieux avec récupération totale des acides nitreux.

375.275. — Pink. — Dispositif de contact pour allumage électrique de mines.

375.364. — Rocca. — Mode d'extraction d'une huile essentielle, des huiles ou graisses et notamment de l'huile de coco.

375.287. — Lagrolet. — Appareil à distiller la gomme des pins.

375.414. — Traulsen. — Filtre.

375.322. — Weinmann. — Agglomérés de carbure

de calcium comprimées avec des substances goudronneuses et procédé pour les fabriques.

375.469. — Muntz. — Traitement du plâtre pour en extraire le soufre.

375.507. — Quain. — Appareil pour la production de l'ozone.

375.590. — Farbenfabriken. — Procédé de production d'acétate d'isobornyle.

375.459. — Industrie chimique Bâle. — Production de colorants se teignant à la cuve à la manière de l'indigo.

375.514. — Chemische Industrie. — Production de dérivés halogénés de l'indigo.

375.601. — Sabater. — Aiguille à quatre tiges pour la fabrication des bougies perforées.

375.547. — Bieron. — Régénération du caoutchouc.

375.678. — Harvet. — Perfectionnements aux appareils à vulcaniser.

375.709. — Rouxville. — Régénération des gommes vulcanisées.

375.544. — O'Donnell. — Machine destinée à la préparation des cuirs peaux ou leur équivalent.

375.564. — Guilleateau. — Cuir artificiel pour semelles de chaussures et applications analogues.

375.579. — Feldmann. — Procédé pour faire ressortir le grain du cuir.

375.580. — Sellier. — Système de bordure pour plaques de cuir factice.

375.593. — Guilleateau. — Succédané du cuir pour toutes applications.

375.697. — Finck. — Perfectionnements aux machines servant à la fabrication du cuir.

375.767. — Plinatus. — Procédé pour la fabrication d'un aglutinant non toxique destiné spécialement à la fixation de diverses matières sur des surfaces unis et non poreuses.

375.595. — Pirsh. — Procédé de fabrication d'émulsions.

376.329. — Billitzer. — Electrolyse des chlorures alcalins.

376.333. — Acheson. — Graphite défloconné et son procédé de fabrication.

376.400. — Patin. — Zoneur. Stérilisateur.

376.423. — Chemische Fabrik. — Système de vidange des chambres de réaction des superphosphates.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

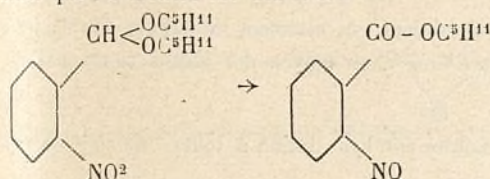
COMPTE RENDU DES SOCIÉTÉS SAVANTES FRANÇAISES ET ÉTRANGÈRES

Société chimique de France. — Séance du vendredi 14 juin 1907. — Présidence de M. Freundler, vice-président.

M. Freundler expose à la Société ses essais de dédoublement en lumière polarisée circulairement.

Des tentatives du même ordre ont été effectuées par M. Cotton, à la suite de recherches sur l'absorption inégale de la lumière circulaire par les tartrates métalliques actifs, mais les résultats, d'ailleurs négatifs, n'en ont pas été publiés. D'autre part, M. Byk, guidé par des considérations théoriques, a considéré la question comme résolue affirmativement, et il en a déduit une théorie de la genèse originelle des composés naturels actifs.

M. Freundler a exposé pendant plus de 400 heures, à l'action de la lumière polarisée droite, une solution d'acétal amylique *r* de l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque dans l'alcool amylique *r*; dans ces conditions, une partie de l'acétal se transforme en nitrosobenzoate d'amylole, ainsi que l'a montré M. Ciamician :



mais le produit de transformation, aussi bien que l'alcool amylique régénéré, ne possèdent ni l'un ni l'autre d'activité optique.

Les premiers résultats obtenus par M. Freundler semblent donc infirmer les idées de M. Byk, mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour conclure définitivement.

M. Vyronboff répond à une réclamation de priorité formulée par M. Rosenstiehl.

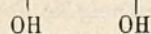
M. Crafts expose ses recherches sur la catalyse des acides sulfurés.

×

Académie des sciences. — Séance du 3 juin 1907. — Présidence de M. H. Becquerel.

Sir William Ramsay envoie une note en réponse à celle de M. Lebeau (1) où il maintient les résultats obtenus par M. Prideaux c'est-à-dire la production d'un hexafluorure de sélénium.

Sur la dioxycétone tétraméthylée $(\text{H}^3\text{C})^2 = \text{C} - \text{CO} - \text{C} = (\text{CH}^3)^2$



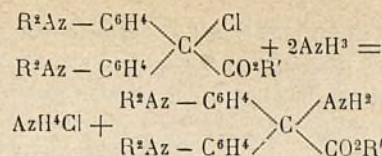
note de M. Louis Henry dans laquelle il relate les travaux faits sur ce sujet par son élève M. l'abbé Joseph Lemaire.

M. Haller présente les notes suivantes : 1° une note de M. Vigoureux Sur l'action du tétrachlorure de silicium sur l'argent et sur le cuivre ;

2° Une note de M. A. Guyot Sur la synthèse des auramines au moyen des éthers oxaliques. En poursuivant l'étude des éthers tétraalcoyldiamidodiphénylglycoliques, deuxième termes de condensation des éthers oxaliques avec les amines aromatiques tertiaires (2) l'auteur a observé que l'ammoniaque précipite les solutions aqueuses bleu indigo des sels neutres de ces acides en donnant, non l'hydrol correspondant, mais un éther tétraméthyldiamidodiphénylamidoacétique conformément à l'équation :

(1) Voir *Revue de chimie industrielle*, 1907, page 197.

(2) Voir *Revue chim. ind.*, 1907, p. 197 et 198.



Le sel de soude de ce composé légèrement alcalin traité par le ferricyanure de potassium laisse déposer l'auramine avec un rendement théorique. Ces réactions sont générales ;

3° Une note de M. Henri de Bèville Sur l'action des organomagnésiens sur les alcoylidènes cétones cycliques.

4° Une note de M. H. Duval Sur un nouveau type de bi-azoïque.

M. G. Lemoine présente une note de M. J. Hamonet Sur une nouvelle méthode de synthèse des composés biprimaires contenant un nombre impair d'atomes de carbone ; diméthoxyheptane, 1.7. $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^7\text{OCH}^3$.

Séance du 10 juin 1907. — Présidence de M. H. Becquerel.

Sur quelques propriétés oxydantes et décolorantes du graphite, note de M. Henri Louis Defust présentée par M. A. Ditte, comparaison du pouvoir décolorant du graphite en milieu de différente réaction et de celui du noir animal.

La solution de tournesol lui a fourni les résultats suivants :

Graphite à 79 0/0 de C. Valeur décolorante milieu neutre 6,8.

Graphite à 93,1 0/0. Valeur décolorante.	{	milieu neutre 2.
		— basique 2.
		— acide 2,2.
Noir animal. Valeur décolorante.	{	milieu neutre décoloration totale.
		— basique 1,8.
		— acide décoloration totale.

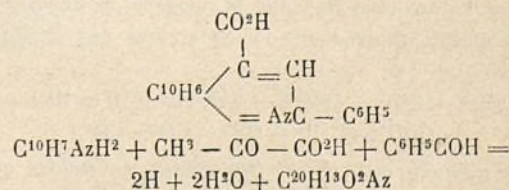
Une solution de paraphénylènediamine abandonnée à l'air au contact du graphite devient rapidement brune.

L'acétate de nickel modifié, nouveau type d'excitateur d'oxydation pour l'hydroquinone, note de M. André Job, présentée par M. Troost. L'acétate de nickel chauffé à 100° perd de l'acide acétique, mais reste soluble dans l'eau froide et constitue un type nouveau d'oxydase de l'hydroquinone et détermine l'apparition de quinhydrone dans les solutions de ce diphenol.

Sur les combinaisons de l'acide hypovanadique avec quelques acides oxygénés, note de M. Gustave Gain présentée par M. A. Ditte dans laquelle l'auteur étudie les combinaisons avec l'acide sélénique, l'acide phosphorique et l'acide arsénique.

Sur le mécanisme de la synthèse des dérivés quinoléiques (réaction de Dobner), note de MM. J. Simon et Ch. Mauguin.

Si l'on fait réagir une solution alcoolique d'acide pyrurique $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$. Sur une base aromatique primaire on obtient un acide méthylquinoléique (Böttlinger, Simon) ; lorsqu'on fait la même opération en présence d'une aldéhyde, telle l'aldéhyde benzoïque, on obtient un acide phénylquinoléique. Dans le cas de la naphtylamine :

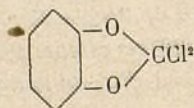


Si au lieu d'une solution alcoolique on emploie une solution dans

le chloroforme ou le benzène et que l'on opère à froid et qu'au lieu de prendre l'aldéhyde benzoïque et la naphtylamine on emploie la benzyldénaphtylamine, on obtient une réaction plus régulière et l'on isole trois acides et une base.

La substance basique est de la benzylnaphtylamine produit d'hydrogénation de la benzyldénaphtylamine, ce qui fixe la destinée de l'hydrogène produit dans la réaction fondamentale.

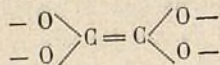
Sur la fonction éther de diphenol,



note de M. R. Delange, présentée par M. A. Haller.

L'action de l'eau à froid, sur la fonction $\text{CCl}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ est régulière et fournit toujours le carbonate $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$.

La potasse caustique donne lieu à une réaction violente que l'on peut modérer par dilution dans le benzène il y a doublement de la molécule et départ total du chlore et formation de :



Action de l'hydroxylamine sur les nitrites, amides et éthers-sels acétyléniques et sur les composés β cétoniques correspondants, note de MM. Ch. Moureu et I. Lazennec présentée par M. A. Haller.

Les nitriles acétyléniques et les nitriles β -cétoniques non substitués fournissent, par condensation avec l'hydroxylamine les mêmes composés cycliques à deux atomes d'azote les is-oxazolonimines.

Séance du 17 juin 1907. — Présidence de M. H. Becquerel.

Préparation du protoxyde de lithium anhydre, note de M. de Forcrand.

L'auteur a réussi à deshydrater l'hydrate de lithium en le chauffant à 660° pendant 7 heures ou à 780° pendant 1 heure dans une nacelle au milieu d'un tube chauffé électriquement et traversé d'un courant d'hydrogène pur.

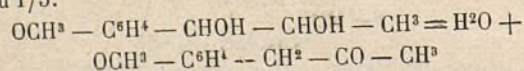
Sur l'acide arsénique et les acides méthylarsiniques, note de MM. E. Baud et A. Astruc, présentée par M. A. Ditte.

Etude des chaleurs de substitution du sodium à l'hydrogène dans ces composés.

Sur l'action du fluor sur le sélénium en présence du verre, note de M. Lebeau en réponse aux remarques de sir William Ramsay.

Sur la solubilité de l'alumine dans le sulfure d'aluminium et de la magnésie dans le sulfure de magnésium, note de M. Marcel Houdard présentée par M. A. Ditte. L'auteur a constaté que la dissolution opérée au four électrique fournit ces deux bases à l'état cristallisé.

Sur le glycol de l'anéthol et sa transformation en anisylacétone, note de MM. Tiffeneau et Daufresne, présentée par M. A. Haller. Ce glycol obtenu par Balbiano et Nandacci en oxydant l'anéthol par l'acétate mercurique donne l'anisylacétone par ébullition avec SO^4H^2 au 1/5.



Sur une nouvelle méthode de cyclisation des acides adipiques et piméliques substitués, note de M. H. G. Blanc présentée par M. A. Haller. L'auteur distille dans le vide l'anhydride des acides

pimélique ou adipique (celui-ci étant obtenu par l'action de l'anhydride acétique).

L'auteur a obtenu ainsi une série de cétones cycliques.

MM. V. Grignard et G. Vignon font communiquer par M. A. Haller une note *Sur le dimagnésien du dibromopentane 1,5*. Le dibromopentane réagit facilement sur le magnésium en poudre dans l'éther anhydre et donne un magnésien qui se sépare sous forme d'huile. Ce dérivé se prête facilement à l'obtention de chaînes cycliques : en C^6 par réaction sur le groupement fonctionnel acide ; en C^7 par réaction sur des corps présentant deux groupements fonctionnels contigus.

Séance du 24 juin 1907. — Présidence de M. H. Becquerel.

Sur l'hydratation sulfurique des oxydes éthyléniques, note de M. Louis Henry. L'auteur rappelle que ces oxydes fournissent par hydratation les glycols correspondants. La réaction de Grignard appliquée aux acétones monochlorées $\text{R} - \text{CO} - \text{CCl}$ et aux éthers d'acides gras monochlorés $\text{R} - \text{CHCl} - \text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)$ permet d'arriver aux chlorhydrines renfermant le complexe $> \text{C} - \text{CCl} <$ à l'aide



desquelles on obtient très aisément les oxydes éthyléniques correspondants $> \text{C} - \text{C} <$ au moyen des alcalis caustiques et par suite



peuvent conduire par hydratation à toute une série de glycols continus.

Sur la nature du sulfammonium, note de MM. P. Lebeau et P. Damoiseau.

Combinaisons du silicium et du molybdène bisilicure de molybdène, note de M. E. Defacqz.

Sur l'iodure cuivreux, note de M. Marcel Guichard.

Etude sur les alliages de cobalt et d'étain, note de M. F. Ducloux, présentées par M. H. Haller.

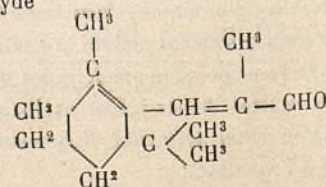
MM. E. Jungfleisch et H. Leroux présentent un travail *Sur le lupéol*.

Ils ont isolé de la gutta-percha du *Palaquium Trenbii* un produit cristallisé ressemblant à du cinnamate de lupéol.

Le lupéol se transforme très rapidement par la chaleur en un hydrocarbure le *lupéylène* fondant à 212°. En réalité le point de fusion du lupéol est celui du lupéylène qui se produit très rapidement à cette température.

M. A. Trillat communique par l'intermédiaire de M. Roux une note *Sur l'origine des dépôts de la matière colorante des vins rouges*. Ce savant prouve expérimentalement que ce dépôt est provoqué par la combinaison de la matière colorante avec l'acétaldéhyde et est donc fonction de la quantité de cette aldéhyde contenue dans le vin.

Enfin M. Barbier a fait *La synthèse d'une aldéhyde à odeur de violette, le cyclolémongylidène-propénal* par condensation du citral et de l'aldéhyde propylique, puis isomérisation du produit formé par SO^4H^2 cette aldéhyde



possède une odeur intense de violettes fraîches très supérieure à celle de l'ionone, malheureusement elle est très oxydable.