

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 138

TOME XII.

JUIN 1901

L'ACTINIUM, LE POLONIUM

Et le Radium

En 1898, Mme P. Curie découvrit, dans la pechblende et la chalcotype, deux minerais d'urane, un métal nouveau, le *polonium* ; quelque temps après, M. P. Curie, Mme Curie et M. Bémont déterminaient un autre élément, le *radium* ; enfin, en 1899, M. Debienne caractérisait un troisième corps simple, l'*actinium*.

L'extraction de ces métaux est non seulement très délicate, mais très longue et très coûteuse. Pour en donner une idée, il suffit de dire qu'on trouve environ 0 gr. 10 de chlorure de radium par tonne de minerai, c'est-à-dire de résidu de l'extraction de l'uranium.

Le radium se rapproche beaucoup du baryum ; son poids atomique élevé, 175, lui assigne sa place dans les éléments à haute atomicité des tables de Mendéléeff. Le polonium se rapproche beaucoup du bismuth et est précipité par l'hydrogène sulfuré. L'actinium précipite par le sulfhydrate d'ammoniaque et est assez analogue au thorium.

Ces nouveaux éléments jouissent de propriétés extrêmement intéressantes, parmi lesquelles celle d'émettre des rayons analogues à ceux observés, il y a quelques années, par le prof. Roentgen dans la lumière des tubes de Crookes.

En 1896, M. H. Becquerel, en étudiant des corps phosphorescents, remarqua que les sels d'urane et les sels doubles d'uranyle et de sodium ou potassium émettent des radiations spéciales, ayant une grande similitude avec les rayons X. On les appela rayons de Becquerel. Or, les trois nouveaux métaux émettent des rayons de Becquerel en énorme quantité, approximativement 100.000 fois plus grande que l'urane. Il semble, d'ailleurs, que l'urane ne doit sa propriété qu'à la présence de traces d'actinium.

Les radiations du radium, de même que les rayons cathodiques, sont déviées par le champ magnétique, tout au moins en partie ; une autre partie n'est pas déviée comme les rayons X. Les rayons déviables sont chargés négativement.

Ces rayons ne se réfléchissent pas, ne se réfractent pas et ne se polarisent pas, ce qui est contraire à la conception actuelle de tous les mouvements vibratoires. Ils déchargent les corps électrisés très rapidement, même à travers une enveloppe de verre. Les poussières des corps radio-actifs rendent tous les objets du laboratoire radio-actifs. Aucune mesure électrique de précision ne peut être faite en leur présence, les isolateurs devenant bons conducteurs.

Il semble que la radio-activité soit une propriété atomique de ces corps, c'est-à-dire une propriété liée à la matière même et ne pouvant être détruite ni par changement d'état physique, ni par transfor-

mation chimique. Certains corps, le zinc, l'étain, l'aluminium, le laiton, le plomb, le papier, peuvent acquérir par induction la radio-activité. L'activité induite augmente avec le temps d'exposition et se perd peu à peu.

Le polonium, l'actinium et le radium agissent sur certaines substances pour les rendre fluorescentes, les sulfures de zinc, d'alcalino-terreux et d'alcalins, les sels d'urane, le diamant, la blende, le papier, le verre, le coton.

Le radium, lui, jouit de la propriété d'être spontanément lumineux. Cette luminosité se voit facilement dans une demi-obscurité et la lumière émise peut être suffisante pour permettre de distinguer des caractères d'écriture. Le plus curieux est que la lumière émane de toute la masse, au contraire de ce qui a lieu pour les corps phosphorescents ordinaires qui ne luisent qu'à la surface précédemment impressionnée par la lumière. A l'humidité, la lueur s'atténue, mais elle reparait avec toute son intensité par dessiccation. Elle est continue ou du moins paraît l'être, car au bout d'un an elle n'a pas sensiblement diminué.

Les sels radifères ont des propriétés chimiques et photographiques très intéressantes et qui découlent sans doute de leur radio-activité. Ils transforment l'oxygène en ozone et en général agissent comme oxydants ou excitants d'oxydation puissants : c'est ainsi que le verre se colore en violet sous leur influence (oxydation du manganèse ?), la porcelaine de même. Les chlorures de sodium et de potassium sont fortement colorés, le dernier en bleu foncé. Les rayons émanés ont une action très active sur les plaques photographiques, même à travers les corps opaques et donnent des radiographies moins nettes cependant que celles des rayons X.

Les applications de ces corps pourront être nombreuses si l'on parvient à les préparer en quantité appréciable et à meilleur marché.

On peut confectionner des repères lumineux, des cadrans de montre et des boussoles. L'action physiologique n'est pas moins importante : comme producteurs lents d'électricité, les sels sont indiqués dans le traitement des névralgies ; agissant sur la rétine à travers les chairs par application sur la tempe, on pourra s'en servir pour diagnostiquer la paralysie du nerf optique.

Enfin, on a employé le radium dans l'expédition de M. Paulsen, en Islande, pour prendre la tension électrique de l'atmosphère, ce qui remplace des appareils compliqués et peu transportables.

Les propriétés si curieuses de ces nouveaux mé-

taux sont pour la plupart en désaccord avec toutes les théories mécaniques, physiques et chimiques admises, car ils paraissent être *producteurs spontanés* de lumière et d'électricité, en un mot d'ÉNERGIE. Or, il est inadmissible qu'un corps produise de l'énergie indéfiniment, si petite que soit cette production, sans l'emprunter aux sources extérieures et sans perdre de sa masse, et pourtant cela paraît être le cas des trois nouveaux métaux.

(D'après les mesures de M. et Mme Curie, l'énergie rayonnante est de 10 millionnièmes de watt, soit exprimé en déplacement de matière, environ 1 milligramme en 1 milliard d'années).

Pour concilier ces phénomènes avec les données de la science, diverses hypothèses ont été émises ; ainsi, M. G. Le Bon admet que l'énergie provient de réactions chimiques très mobiles qui pourraient avoir lieu successivement un grand nombre de fois dans un temps très court sous l'influence de causes très simples, comme les variations légères de température. Cette explication est peut-être prématurée, car ces corps sont à peine entrevus et rien ne vient l'étayer. La source de cette énergie est-elle extérieure ? On peut supposer que l'espace et les corps matériels sont pénétrés par des rayons d'une nature encore inconnue et pouvant réagir sur les corps radio-actifs pour produire une émission secondaire se manifestant par les phénomènes observés plus haut. D'autre part aussi, il est difficile d'admettre la conductibilité électrique en l'absence de toute particule matérielle, et comme ces rayons sont conducteurs, on peut aussi supposer qu'on est en présence d'une forme ultime de la matière très atténuée, au point que ces corps radio-actifs puissent en émettre indéfiniment sans perdre sensiblement de leur masse.

Quoi qu'il en soit, la spontanéité du rayonnement reste pour tous une énigme, un sujet d'étonnement profond. Nous croyons que la découverte de ces nouveaux corps marque une étape nouvelle dans la grande histoire de la science et qu'elle vient étayer l'hypothèse de l'unité de la matière qui préoccupait déjà les philosophes et les savants il y a 2500 ans. C'est un nouveau pas vers la lumière, et l'on peut envisager le moment où les ténèbres qui enveloppent encore tant de questions vastes et ardues seront enfin dissipées. La science en est encore aux manifestations les plus grossières, et notre esprit est à peine éduqué pour entrevoir et comprendre les phénomènes fondamentaux que les recherches incessantes dévoilent peu à peu.

CH. FRANCHE.

L'INDIGO

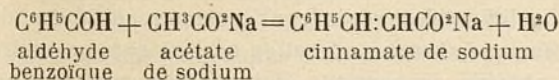
Son évolution chimique et industrielle

Par N. CHERCHEFFSKI, Ingénieur-Chimiste.

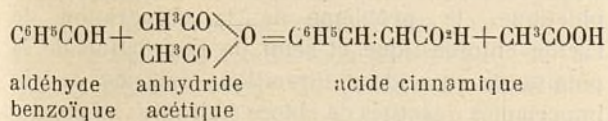
Mieux que personne M. H. Brunck, l'éminent directeur de la Badische Anilin et Soda Fabrick est à même de présenter l'enchaînement des essais industriels tentés avant que l'industrie se soit enrichie de cette nouvelle fabrication : l'indigo artificiel. Aussi est-ce à sa belle conférence à la Deutsche Chemische Gesellschaft, que nous en empruntons les éléments.

C'est grâce à la synthèse de l'indigotine de Baeyer, effectuée en 1880 en partant de l'acide ortho-nitrophenylpropiolique, que la fabrication de l'indigo prit une forme concrète.

Cet acide dérivé de l'acide cinnamique, était accessible comme produit industriel, par suite de la synthèse de l'acide cinnamique d'après Perkin par l'action mutuelle de l'aldéhyde benzoïque, produit industriel dérivé du toluène, de l'acétate de soude sec et d'un deshydratant tel l'anhydride acétique mis en présence à une température convenable :



L'eau est absorbée par l'anhydride acétique, transformé en acide monohydraté. Perkin interprète différemment cette réaction en admettant que les seuls corps actifs sont l'aldéhyde benzoïque et l'anhydride acétique et que l'acétate de soude jouait le rôle de deshydratant :



Quoiqu'il en soit, la présence des trois corps ci-dessus mentionnés est indispensable. La nitration subséquente engendrait les deux dérivés ortho et para, le premier seul ayant de la valeur pour la synthèse de l'indigo.

On a remédié à cet inconvénient par l'emploi de l'éther cinnamique à la place de l'acide libre et par ce mode opératoire 70 0/0 de l'acide étaient transformés en dérivé orthonitré.

Après bien des difficultés d'ordre industriel, la transformation en acide orthonitrophenylpropiolique put être réalisée dans des conditions favorables, la bromuration intermédiaire ayant retenu l'attention du personnel technique assez longtemps avant d'être entrée dans la phase véritablement pratique.

Malgré tous ces efforts, l'indigo artificiel obtenu

par la réduction de l'acide orthonitrophenylpropiolique était supérieur comme prix à l'indigo naturel et le procédé qui avait été acquis par la Badische Anilin et Soda Fabrick et les Fabwerke Meister, Lucius und Brünning de Hoechst n'a pas répondu à l'attente.

Sur ces entrefaites Baeyer et Drewsen avaient réalisé la synthèse de l'indigotine en partant de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque et de l'acétone. Ce procédé devint aussi la propriété des établissements ci-dessus nommés et fut l'objet de travaux nombreux en vue de sa mise au point surtout en ce qui concerne la fabrication industrielle de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque.

De nombreuses années furent consacrées à ces études et nous résumerons les étapes :

1° La nitration directe de l'aldéhyde benzoïque sous toutes ses formes produisait surtout le dérivé meta et à peine de l'ortho, seul intervenant pour l'objet de la synthèse.

2° On tenta de prendre comme point de départ l'orthonitrobenzyle chloré, mais c'est toujours le dérivé meta qui dominait la nitration du chlorure de benzyle.

3° L'essai de transformer l'orthonitrotoluène par chloruration et oxydation en aldéhyde orthonitrobenzoïque échoua devant l'impossibilité de chloruration complète de l'orthonitrotoluène et de transformation ultérieure du dérivé chloré en aldéhyde.

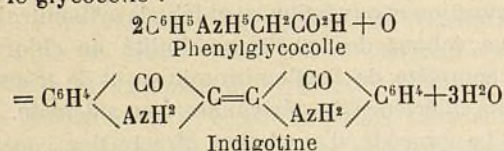
4° Le procédé d'oxydation directe des benzines méthylées pour leur transformation en aldéhydes, découvert en 1886 par la Badische et la Société des usines du Rhône, n'a pu être rendu industriel.

5° En 1896, le procédé industriel tant cherché pour la transformation de l'orthonitrotoluène en aldéhyde orthonitrobenzoïque fut enfin découvert par les Farbwerke de Hoechst et consistait dans l'action de l'aniline ou de l'acide sulfanilique sur le mélange des produits chlorés obtenu par l'action du chloresur l'orthonitrobenzylaniline et transformation de l'orthonitrobenzyle chloré en orthonitrobenzylaniline ou dérivé sulfoné correspondant que l'oxydation transforme en dérivé benzylidénique; ce dernier sous l'influence des acides donne l'aldéhyde orthonitrobenzoïque et l'aniline ou l'acide sulfanilique.

Ce procédé fut perfectionné par la Société des usines du Rhône qui arriva à préparer l'aldéhyde orthonitrobenzoïque par l'orthonitrotoluène, ce qui présentait un grand intérêt, l'orthonitrotoluène étant à cette époque un sous-produit inutilisé de la préparation du paranitrotoluène dont la demande croissait.

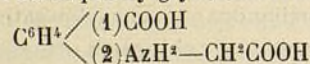
Malheureusement la quantité disponible d'orthonitrotoluène ne permettait qu'une production limitée d'indigo, ne représentant qu'une minime proportion de l'indigo consommé. Cette fabrication était d'autre part limitée par le toluène disponible, que l'industrie ne pouvait surproduire sous peine de se trouver en présence d'un excédent de benzol, car il y a rendement de quatre parties de benzol pour une partie de toluène. Il aurait fallu assurer des débouchés suffisants pour cet excédent de benzol si on voulait faire face aux besoins de ce procédé en toluène, et la distillation des goudrons aurait dû quadrupler pour produire les stocks nécessaires pour pouvoir remplacer l'indigo naturel par l'indigo artificiel. Ce procédé exige 4 kilogr. de toluène pour la synthèse de 1 kilogr. d'indigotine et le marché ne dispose actuellement que 5 à 6.000 tonnes de toluène.

Tel était l'état de la question, tous les efforts tendant à la production économique de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque, lorsque le sensationnel procédé de Hermann, découvert depuis 1890, devenu également la propriété de la Badische et des Farbwerke de Höchst perfectionné revint à l'ordre du jour. Ce procédé est fondé sur l'action de la potasse fondue sur le glycolle :



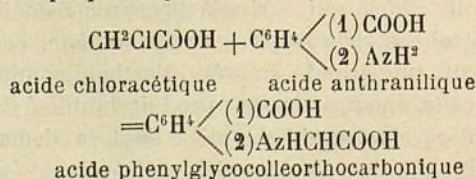
Ce procédé n'impliquant comme matières premières que de l'aniline, de l'acide acétique, du chlore et des alcalis promettait de présager le succès final.

Toutefois le défaut de cet intéressant procédé était son faible rendement qui malgré de nombreuses tentatives n'a pu être sensiblement amélioré. Mais Hermann avait encore mentionné la possibilité d'obtenir l'indigotine en partant du glycolle de l'acide anthranilique ou de l'acide phenylglycollortho carbonique :

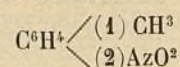


Cette variante du procédé primitif de Hermann, fournit des rendements convenables et la question fut ramenée à la fabrication industrielle de l'acide phenylglycollortho carbonique.

On le préparait par la réaction suivante :



L'acide anthranilique était préparé soit par l'oxydation de l'orthonitrotoluène



en acide orthonitrobenzoïque qu'on soumettait à la réduction, soit par oxydation du produit de réduction de l'orthonitrotoluène, c'est-à-dire de l'orthotoluidine, en passant par l'acétylation intermédiaire.

Ce procédé de fabrication de l'acide anthranilique était loin d'être parfait lorsque l'attention de l'industrie fut attirée par un procédé de Hoogeweert et van Dorp, remontant à 1890 et qui offrait un moyen de fabrication de l'acide anthranilique en partant de l'acide phalique, ce qui en cas de succès faisait de la naphthaline, dont on pouvait avoir éventuellement toute quantité nécessaire, la matière première de l'indigo.

La question se resserrait ainsi de plus en plus et grâce au procédé de Sapper, chimiste de la Badische, de fabrication de l'acide phthalique par l'action de l'acide sulfurique sur la naphthaline en présence de mercure, le problème entraînait dans sa phase définitive.

La difficulté de régénérer l'énorme quantité d'acide sulfurique absorbé, opération nécessaire pour rendre le procédé économique était résolue par le procédé de fabrication de l'acide sulfurique anhydre de Knietzsch, procédé dit de contact, qui transformait en anhydride sulfurique l'acide sulfureux provenant de l'oxydation de la naphthaline, et dont cette opération produit, dans les usines de la Badische 35 à 40.000 tonnes. Pendant cette évolution de l'acide phthalique, le problème de la préparation de l'acide chloracétique et celui de l'oxydation de la phthalimide en acide anthranilique exigeant de très importantes quantités de chlore était mise au point.

M. Brunck mentionne que dans l'état actuel de l'industrie de l'indigo la Badische doit chlorer par an près de 2 millions de kilogrammes d'acide acétique cristallisable, produits par la distillation de plus de 100.000 mètres cubes de bois.

Le procédé adopté pour la fabrication du chlore est le procédé électrolytique qui a été élaboré par la fabrique « Elektron de Griesheim, et que la Badische a acquis. Le chlore était amené au degré de pureté nécessaire par un procédé spécial de liquéfaction.

Enfin la transformation de l'acide chloracétique et de l'acide anthranilique en acide phenylglycollortho carbonique et la fusion de ce dernier avec un alcali, en vue de la préparation du leuco dérivé, qui oxydé par l'oxygène de l'air produisait de l'indigotine ont également reçu une solution heureuse, grâce à la

compétence de MM. Knietsch et Seidel et la fabrication de l'indigo devint une réalité.

L'installation actuelle de la Badische à Ludwigshafen en vue de cette nouvelle industrie a déjà comporté une mise de fonds de 22.500.000 francs, produisant une quantité d'indigo artificiel équivalente à la culture de 100.000 hectares d'indigo végétal. En outre le prix actuel de l'indigo artificiel est sensiblement inférieur au cours des indigos naturels.

Dans ces conditions, les prévisions les plus optimistes sont permises à une entreprise semblable, menée avec cette envergure, tant au point de vue économique qu'au point de vue scientifique et c'est un bien terrible adversaire que l'espèce indigifera voit surgir dans l'individu chimique : l'indigotine.

Telle est la phase actuelle de l'industrie de l'indigo artificiel, qui apparaît sous les auspices les plus heureux pour la plus grande gloire de la science chimique.

Mais la lutte s'annonce acharnée et passons dans le camp opposé en examinant rapidement l'état actuel de l'industrie de l'indigo végétal, ses côtés faibles et les espérances de ses champions.

L'industrie de l'indigo naturel, localisée dans les pays tropicaux, longtemps sans concurrence, a conservé ses plus primitifs procédés.

La plante à l'époque de la floraison est mise en paquets dans des bacs pleins d'eau (steeping vat), qui isole un glucoside : l'indican, dont la décomposition engendre un produit très voisin de l'indigo et une substance sucrée.

Le battage de cette solution aqueuse transvasée dans d'autres bacs (beating vat) avec des jones ou des roues à palettes, détermine la précipitation de l'indigo en poudre très fine, qui pressé est livré au commerce.

M. Gallenkamp, chimiste de la maison Williams & Co de Madras (Chem. Zeits. n° 19, 1901) signale d'une part la très imparfaite extraction de l'indican dans les «steeping vat» d'où la plante épuisée est retirée pour servir de combustible, d'autre part la perte de 15 à 20 0/0 de matière colorante laissée en suspension dans les eaux de décantage des beating vat.

Une fermentation qu'on laisse durer de 12 à 14 heures se développe dans les «steeping vat», fermentation dont jusqu'à ces dernières années on ne s'est pas préoccupé à préciser la fonction.

On a bien remarqué une coïncidence entre le moment où la fermentation était arrêtée par le surveillant indigène et le développement maximum d'acide carbonique, toutefois le seul indice qui guidait ce surveillant dans la direction de l'opération était son propre jugement.

Les gaz développés pendant cette fermentation sont l'acide carbonique, l'azote, l'oxygène, l'hydrogène et même certains hydrocarbures.

On supposait que la fermentation déterminait le dédoublement de l'indican en indigotine et en indigluicine avec réduction ultérieure de l'indigotine en indigo blanc qui entraînait en solution aqueuse, d'où le « battage » le reprécipitait par oxydation au contact de l'air.

On admettait également précédemment que l'indigo se trouvait dans la plante à l'état d'indigo blanc jusqu'à ce que Schunck eût démontré l'incompatibilité de cette hypothèse avec l'acidité des jus de la plante.

L'acidité des vats depuis le début jusqu'à la fin de l'opération, ce que le tournesol permet de constater aisément, exclut également la présence de l'indigo blanc. — Cet état d'acidité naturel, a été pour éliminer tout doute relevé artificiellement et on a constaté que cette acidification n'entravait en rien la fermentation.

Enfin suivant l'ancienne conception de la fermentation dans les «steeping vats» on pouvait les assimiler à de véritables «cuves à indigo» et s'en servir pour la teinture, c'est-à-dire après imprégnation des fibres et leur «verdissage» obtenir de véritables «bleus à la cuve»; or les résultats ainsi obtenus ne peuvent pas soutenir la comparaison avec les teintures obtenues dans des cuves normalement montées de même concentration.

Ces considérations suggérèrent à M. Gallenkamp, le doute sur l'utilité de la fermentation et l'amènèrent à la constatation qu'en additionnant les «vats» d'antiseptiques tels le phénol, le bichlorure de mercure etc., toute fermentation, tout dégagement gazeux étant ainsi supprimés et cela après 24 heures de contact le traitement ultérieur des eaux par «battage» donnait un rendement en indigo supérieur même à celui obtenu lorsqu'il y avait fermentation préalable. — De même en opérant l'extraction à 75° et en réduisant la plante à l'état de pulpe, on pouvait déjà au bout de 5 minutes constater la formation d'une solution forcée, c'est-à-dire formation d'indigotine dans des conditions ne permettant même pas le développement de quelque phénomène de fermentation que ce soit. Ce mode d'extraction de l'indigo a d'ailleurs été l'objet d'un brevet français.

Dans ces conditions, la fonction de la fermentation paraît plutôt nuisible, car elle doit être arrêtée avant l'extraction complète de l'indican; ce qui diminue le rendement, si d'autre part on la prolongeait on risquerait d'en provoquer la décomposition ultime.

De ce qui précède M. Gallenkamp conclut que le procédé le plus rationnel pour l'extraction de l'indican serait la diffusion sous l'action de l'eau chaude (et non bouillante), en évitant toute fermentation; sur les feuilles (seule partie de la plante contenant de l'indigo), réduites en petits morceaux.

On s'affranchit ainsi de tout mécompte, impossible *a priori* à prévoir, provenant de l'influence de la température et du temps sur la fermentation.

D'autres savants interprètent le processus de la décomposition du glucoside dans les « steeping vats » en attribuant l'hydrolise à une enzyme spéciale contenue dans la plante et soluble dans l'eau.

Les travaux de M. Hazewinkel, Beijesink, Bréaudat ont confirmé cette hypothèse en isolant l'enzyme.

L'hydrolise provoquée au moyen de la fermentation par l'enzyme entraîne inévitablement la destruction d'une partie du glucoside par la bactérie et en diminuant le rendement en indigo en altère la pureté.

Récemment MM. Hoogewoort et Meulen ont confirmé cette manière de voir : ils ont montré qu'un des produits de la fermentation de l'indican était l'indoxyle, qui en se combinant à d'autres substances présentes produit divers composés tels : le rouge d'indigo, le brun d'indigo, etc.

En utilisant l'hydrolise chimique au lieu de l'hydrolise diastasique, par l'emploi d'acide chlorhydrique contenant des traces de perchlorure de fer, ces auteurs ont pu obtenir un rendement de 90 0/0 de l'indigo contenu dans l'indican primitif.

La seconde partie de la fabrication de l'indigo dans les « beating vats » est également en voie de complète évolution et les progrès de la science bactériologique permirent une explication rationnelle de l'opération du « battage ».

La formation démontrée par MM. Hoogewoort et Meulen, de l'indoxyle aux dépens de l'indican est suivie de condensation et d'oxydation sous l'influence d'une oxydase avec formation d'indigo bleu, comme récemment M. Bréaudat l'a démontré et la fonction du battage est réduite à un rôle purement mécanique, ayant pour but de réunir en masse, l'indigo bleu en suspension.

Les rendements défectueux du battage sont ainsi expliqués par la transformation incomplète de l'indican en indigo, sous l'influence de l'oxydase; opération qui devait être entravée, sous peine d'altération de la qualité et de l'état aggloméré de l'indigo bleu précipité, ainsi que de sa destruction éventuelle sous l'influence persistante de la bactérie.

Jusqu'à présent l'opération du battage avait ainsi que celle de « la fermentation », pour unique guide le bon jugement du surveillant, qui se basait sur l'état mécanique de l'indigo précipité.

Ce moyen de contrôle laisse évidemment beaucoup à désirer et l'application d'un procédé chimique bien défini s'impose à tout égard.

De nombreux composés furent essayés l'ammoniaque, la chaux, etc.

M. Gallenkamp propose de préférence l'emploi du tannin, qui par un « battage » énergique, détermine un précipité bleu clair, qu'une ébullition en présence d'une addition d'un peu d'acide chlorhydrique transforme en un indigo bleu foncé, très léger, d'un rendement 1 fois 1/2 supérieur à celui produit par le procédé ordinaire, produisant par exemple 65 0/0 d'indigo contre 40 à 50 0/0 suivant le procédé ordinaire.

En définitive, peu importe quel que soit le mode de transformation de l'indican qu'on emploie, que ce soit du tannin ou de l'ammoniaque, l'essentiel est que cette opération soit conduite scientifiquement et quantitativement et non abandonnée aux aléas d'une transformation spontanée.

Ce que l'industrie de l'indigo naturel ne doit pas perdre de vue, c'est le contrôle chimique indispensable, tant au point de vue de la culture de la plante, du sol, de l'âge de la coupe, que de la conduite des opérations industrielles et de leur transformation en procédé scientifique, au lieu d'être uniquement abandonnés au jugement plutôt moins que plus fondé des indigènes.

Tout en envisageant comme un concurrent *très sérieux* l'indigo artificiel, l'avenir de l'indigo naturel est peut être moins menacé, ainsi que M. Haller l'a développé à une récente conférence à l'Hôtel des Sociétés savantes, que ne l'a été l'industrie de la garance par l'alizarine artificielle, parce que la culture de la garance demandait avant son emploi, 2 à 3 années de développement, sur des terrains de culture et avec de la main-d'œuvre de prix fort élevé, tandis que l'indigo comporte 2 à 3 coupes par saison, sa culture se faisant dans des pays où les terrains et la main-d'œuvre sont à bas prix.

En outre, le principe de la garance ne pouvait être industriellement extrait, tandis que l'indigotine peut être isolée sans grands frais. Actuellement, M. Bréaudat s'occupe au Cambodge, d'essais fondés sur la fabrication de l'indigotine par des procédés basés sur la connaissance de la transformation de l'indican en indigotine sous l'influence successive de deux ferments solubles : une diastase hydratante et

une oxydase, procédés dont nous espérons pouvoir bientôt apprécier les résultats.

M. Havington, planteur de grande expérience, dans une lettre au *Times*, signalée dans la *Nature* de Londres de janvier 1901, par M. Perkin, recommande à l'industrie de l'indigo naturel, de ne pas s'égarer dans les ornières de la routine et de mettre à contribution la science de chimistes habiles, seuls capables de lui permettre de soutenir le véritable « *Struggle for life* » contre l'âpre concurrence de l'indigo artificiel, avis partagé par l'éminent directeur de la section scientifique de l'Institut impérial, M. le professeur Dunstan.

Il y a lieu également de signaler l'avis de M. le Dr. George Watt, recommandant dans le « *Dictionary of Economie Products of India* », l'emploi d'autres plantes que l'*Indigofera Tinctoria*, qui pourraient donner un rendement également satisfaisant en indigo et permettre aux factoreries de prolonger leur époque de travail au-delà de la saison limitée de la floraison de l'*Indigofera*.

En résumé, si l'industrie de l'indigo naturel ne se présente pas dans son état actuel sous les auspices d'un avenir brillant, cet avenir n'est pas non plus des plus alarmants, et en se ressaisissant, elle peut encore longtemps soutenir une lutte avantageuse contre son terrible antagoniste l'indigo artificiel, quoiqu'en pense dans sa trop optimiste conférence M. Brunck, si bien entendu elle comprend bien que toute sa vitalité résidera dans l'exploitation de procédés rationnels, conduits par des hommes de science, au lieu et place d'obscurs et ignorants indigènes.

Tel est l'état actuel de la question de l'indigo, au développement des phases de laquelle, nous ne manquerons pas de prêter toute notre attention.

N. CHERCHEFFSKY,
Ingénieur-Chimiste.

L'ÉLECTROCHIMIE A L'EXPOSITION DE 1900

Les industries électrochimiques étaient à peine nées en 1889; dans cette période de dix ans, elles ont fait des progrès tellement importants que l'on peut les regarder comme devant amener un bouleversement complet dans certaines fabrications.

Il nous paraît nécessaire d'insister d'une façon toute spéciale sur ces nouveaux procédés.

M. Berthelot distingue quatre modes d'action de l'électricité sur une matière quelconque :

1° Le courant électrique ;

2° L'arc voltaïque ;

3° L'effluve électrique ;

4° L'étincelle électrique.

Seuls les trois premiers modes ont déjà donné d'importantes applications industrielles, que nous nous proposons de passer sommairement en revue.

Nous étudierons d'abord les applications de l'électrolyse sous le nom proprement dit d'électrochimie ; puis celles du four électrique qui utilise l'arc voltaïque et enfin l'industrie toute récente de l'ozone, seule application importante de l'effluve électrique.

Dans chaque partie, nous indiquerons seulement les procédés usités ou les brevets qui semblent devoir amener un réel progrès industriel.

Pour les renseignements plus complets, nous renverrons aux nombreux traités spéciaux qui ont déjà été publiés sur ce sujet, et dont quelques-uns ont été écrits par les maîtres de l'électrochimie et de l'électrometallurgie, les Moissan, les Borchers, les Lunge, etc...

I. — Electrochimie proprement dite

Définitions et lois. — Il est nécessaire de rappeler ici les termes les plus généralement employés en électrochimie et les lois qui régissent les décompositions électrolytiques.

On donne le nom d'*électrolyte* à la matière que l'on soumet au courant électrique. Les produits de cette décomposition se nomment *ions*.

Les deux conducteurs amenant le courant reçoivent le nom d'*électrodes* ; on appelle plus spécialement cathode, l'électrode rejointe au pôle négatif et anode, l'électrode rejointe au pôle positif.

Les lois régissant l'électrolyse sont les suivantes :

1° Loi de Faraday (énoncé de M. Ostwald) : des masses d'électricité égales traversant des électrolytes différents déplacent des quantités équivalentes des diversions.

2° Loi de M. Berthelot. — La force motrice nécessaire, pour électrolyser un composé donné est absolument déterminée et proportionnelle à la chaleur consommée par la formation inverse du composé.

Pour l'étude approfondie de ces lois et de leurs conséquences ainsi que des théories sur les phénomènes électrolytiques, nous renverrons au livre que vient de publier M. Hollard, sur la *Théorie des sons et l'électrolyse*.

Nous passerons en revue successivement les procédés pour la préparation par voie électrolytique : 1° des métalloïdes ; 2° des métaux et de leurs composés ; 3° des produits organiques.

Hydrogène et oxygène. — La décomposition industrielle de l'eau par électrolyse est loin d'être un problème résolu.

M. d'Arsonval, le savant professeur du Collège de France, et M. le commandant Renard se sont occupés de la question. Tous deux ont fait faire un grand pas au problème en employant comme électrolyte de la soude et comme électrode des plaques ou des cylindres de fer.

Un nouvel appareil a été créé dernièrement en Allemagne ; mais on n'a pas encore, que nous le sachions, publié les résultats industriels qu'il a fournis.

Fluor. — Le fluor, isolé, comme l'on sait, en 1886 par M. Moissan, n'était jusqu'à ces derniers temps qu'une curiosité de laboratoire.

Il y a quelques mois, M. Moissan a montré que l'action du fluor sur l'eau donnait non pas, comme on le croyait, de l'oxygène et de l'acide fluorhydrique ; mais bien de l'ozone. Or, nous verrons, dans une étude ultérieure, l'importance qu'a pris ce gaz dans l'industrie des parfums artificiels, dans la purification des eaux, etc.

Depuis que le savant professeur de la Sorbonne a établi ce fait, MM. Poullenc et Meslans ont cherché à rendre industrielle la préparation du fluor.

En 1886, M. Moissan a découvert ce gaz en électrolysant, dans un tube en U, en platine, et à l'aide d'électrodes en platine fixées aux deux ouvertures par des bouchons de fluorure, un mélange d'acide fluorhydrique anhydre et de fluorure de potassium.

Depuis, le tube de platine a été remplacé, par M. Moissan, par un tube de cuivre de même forme, mais il a conservé les autres dispositions essentielles de son premier appareil.

Pour obtenir un appareil industriel, il fallait :

- 1° Supprimer les isollements en fluorine et tout joint dans la cellule anodique où se forme le fluor ;
- 2° Constituer un diaphragme inactif au point de vue électrolytique, pour la séparation des cellules anodiques et cathodiques, n'augmentant que très faiblement la résistance de l'électrolyte tout en permettant une séparation efficace de l'hydrogène et du fluor ;

3° Créer des dispositifs permettant l'accroissement à volonté de la surface utile des électrodes, tout en réduisant au minimum l'épaisseur de la couche d'électrolyte placée entre elles, et permettant d'augmenter le rendement utile de l'énergie électrique et de diminuer l'échauffement du bain.

Comme diaphragme, MM. Poullenc et Meslans em-

ploient une espèce de boîte en cuivre munie d'ouvertures latérales convenables au niveau des électrodes et portant un tube de cuivre, servant au départ du fluor.

Cette cellule, renfermant l'anode (en platine, par exemple), est placée dans l'électrolyte de telle sorte que les ouvertures latérales se trouvent au-dessous du niveau du liquide, qui est contenu dans un récipient en cuivre dont les parois servent de cathodes.

Un joint en caoutchouc, assurant l'étanchéité de l'appareil, isole les cellules anodiques de la cuve cathodique. Rien ne s'oppose à l'emploi du caoutchouc, puisque ce joint ne subit que l'action des vapeurs d'acide fluorhydrique et non celle du fluor.

La boîte anodique entière fonctionne comme anode et l'électrolyte est décomposé dès que le courant passe dans l'appareil. Du fluor se dépose sur les parois de cuivre, mais celles-ci sont recouvertes aussitôt d'une couche très mince, mais isolante, de fluorure de cuivre et, dès lors, seule l'anode de platine continue à électrolyser le mélange et devient le siège d'un dégagement de fluor. La couche de fluorure de cuivre transforme les parois métalliques de la cellule

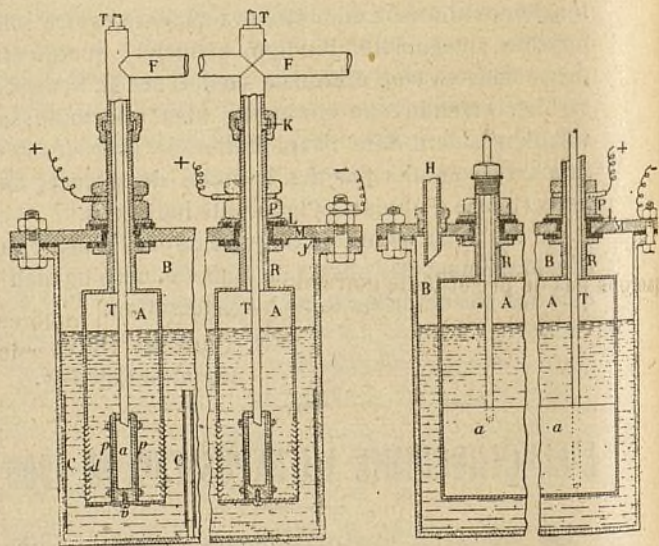


Fig. 1 et 2. — Coupes de l'appareil de MM. Poullenc et Meslans pour la fabrication industrielle du fluor.

anodique en un diaphragme inactif. La paroi de celui-ci située en regard des anodes et perforée convenablement, livre passage au courant qui traverse l'électrolyte, tout en maintenant séparés le fluor et l'hydrogène, isolés à l'anode et sur la surface de cuivre du récipient externe qui sert de cathode.

Les coupes, suivant deux plans perpendiculaires,

de l'appareil pour la fabrication industrielle du fluor sont représentées par les figures 1 et 2.

B est une cuve rectangulaire en cuivre renfermant le mélange d'acide fluorhydrique anhydre et de fluorure de potassium, c'est-à-dire l'électrolyte; M, un couvercle, également en cuivre, est fixée sur la cuve B à l'aide de boulons; le joint de caoutchouc J assure l'étanchéité.

Le tout est réuni au pôle négatif de la source d'électricité; les lames de cuivre C sont réunies avec les parois de la cuve et fonctionnent, ainsi que ces dernières, comme cathodes. Le refroidissement de cette cuve se fait extérieurement par un bain réfrigérant.

A, A sont des boîtes de cuivre rectangulaires allongées et plates, fermées en bas, et munies à la partie supérieure de tubes R servant de tubes de dégagement au fluor et de support aux boîtes. Ces tubes sont isolés du couvercle par un joint de caoutchouc, assurant également l'étanchéité, et qui est fixé par des rondelles et des écrous P.

Des anodes *a*, *a* sont constituées par des boîtes de cuivre plates, sur lesquels sont boulonnées des plaques de platine, et à l'intérieur desquels circule un courant de liquide réfrigérant amené par les tubes T.

Les joints-cônes K en cuivre permettent de recueillir le fluor, dégagé dans les différentes cellules anodique, dans un tube commun F, qui le conduit à un réfrigérant ascendant, où il se débarrasse des vapeurs d'acide fluorhydrique qui, condensées, retombent dans l'appareil.

L'hydrogène, formé dans les espaces cathodiques, sort par le tube H et est soumis à un refroidissement énergique pour retenir les vapeurs acides.

Les parois des boîtes A sont ajourées dans la partie située en face des anodes, et des lames de cuivre minces et, en forme de V, disposées à une distance convenable les unes au-dessus des autres, forment un diaphragme peu résistant, mais efficace au point de vue de la séparation de l'hydrogène et du fluor.

L'ensemble des boîtes anodiques A et des anodes *a* est relié au pôle positif de la source électrique. Dès le début du passage du courant, toute la partie des boîtes A, ainsi que les lames *a*, qui plongent dans l'électrolyte, se recouvrent d'une mince couche isolante de fluorure de cuivre qui les transforme en un diaphragme indifférent vis-à-vis de l'électrolyte. Par suite, seules les plaques de platine anodiques deviennent le siège d'une action électrolytique et du dégagement de fluor.

Grâce à toutes ces dispositions :

1° Le fluor n'ayant de contact, jusqu'à sa sortie de l'appareil, qu'avec des parois métalliques, les joints, qui n'ont à supporter que l'action de l'hydrogène chargé de vapeurs d'acide fluorhydrique, peuvent être constitués avec des matières organiques, le caoutchouc par exemple, que le fluor aurait détruit. L'emploi du fluorure est donc évité;

2° Tout en obtenant une séparation efficace des gaz isolés, l'on peut réduire à quelques centimètres le rapprochement des électrodes;

3° L'absence de contre-électrolyse sur les parois de séparation et la faible résistance de la couche d'électrolyte qui sépare les électrodes, permettent d'obtenir un rendement élevé de l'énergie électrique. Le refroidissement de l'anode en diminue l'attaque d'une façon sensible, et permet de refroidir moins énergiquement la masse de l'électrolyte, ce qui a une heureuse influence sur le régime de l'électrolyse.

Tel est le premier appareil industriel qui ait été construit en vue de la préparation du fluor. Cet appareil était exposé à l'annexe de la classe 24, où on le faisait fonctionner souvent.

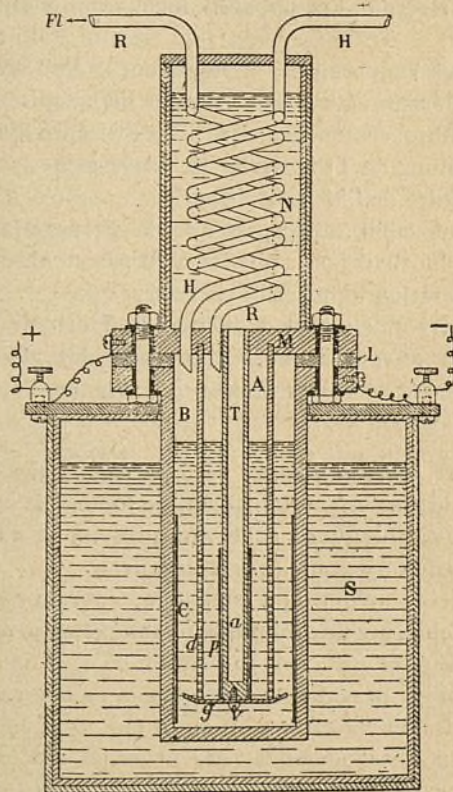


Fig. 3. — Appareil à fluor. Petit modèle.

Un second appareil, d'un modèle plus petit et

différant quelque peu du premier, était exposé à côté. Ce second appareil, est surtout un *appareil de laboratoire*,

En voici la description (fig. 3) :

B est un vase cylindrique en cuivre contenant l'électrolyte et dont la paroi C sert de cathode. M est le couvercle en cuivre qui est isolé ici par une rondelle de caoutchouc L servant également de joint et maintenue par des boulons b isolée. Sur ce couvercle sont brasés :

1° Le tube A, ajouré en bas, en d ;

2° Le tube T venant s'ouvrir dans la boîte N qui reçoit un liquide réfrigérant. Ce tube T, fermé à la partie inférieure, reçoit un manchon en platine p et la plaque de cuivre g, fixes, tous deux, à l'aide de la vis du cuivre V ;

3° Deux tubes serpentins, l'un R servant au dégagement du fluor, l'autre H servant au dégagement de l'hydrogène, servent tous deux, de réfrigérants à reflux pour la condensation des vapeurs fluorhydriques entraînées, qui retombent dans l'appareil.

L'ensemble est relié au pôle positif de la source d'électricité. Le vase cathodique est entouré par un bain réfrigérant. Cet appareil fonctionne comme le premier.

Quant à l'appareil de M. Moissan, il était exposé dans différents endroits : à l'annexe de la classe 24, à l'Exposition centennale des produits chimiques, à l'Exposition de l'Université de Paris et à celle du Laboratoire de *Chimie appliquée*.

Il faut enfin remarquer que la préparation de l'acide fluorhydrique anhydre n'est pas un obstacle à la préparation industrielle du fluor.

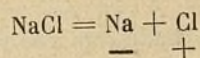
On arrive, en effet, à distiller le fluorhydrate de fluorure de potassium fondu dans des alambics entièrement en cuivre sans avoir à craindre l'attaque du métal.

Chlore, soude et potasse. — L'électrolyse des chlorures alcalins est certainement de toutes les opérations électrolytiques celle qui présente à l'heure actuelle le plus grand intérêt industriel.

On peut, lorsque l'on soumet au courant électrique, le chlorure de sodium, par exemple, se proposer deux fabrications : soit l'obtention de la soude, soit l'obtention du sodium ; dans l'un et l'autre cas, on obtiendra du chlore et c'est là, il faut bien le dire, la pierre d'achoppement des procédés électrolytiques ; car, si le chlore est un gaz industriel, il devient extrêmement gênant au moment où l'on n'en a plus l'emploi. Je pourrais citer une usine qui se monte en France et qui, très préoccupée de l'emploi

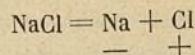
de ce produit, en cherche tous les usages possibles. Outre le chlorure de chaux et l'eau de javel, elle se propose de fabriquer encore les chlorures d'étain qui ont, comme on le sait, d'importants débouchés en teinturerie et en soierie, du chlore liquide, qu'il est impossible de se procurer en France, même pour les travaux de laboratoire et enfin quelques produits qui ont vu récemment le jour sur le marché allemand, notamment les chlorures de sulfuryle et de carbonyle.

Lorsque l'on veut obtenir le métal alcalin, potassium et sodium, on électrolyse le chlorure fondu et l'on a la réaction simple :

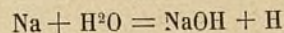


Lorsque l'on cherche à préparer l'alcali, soude ou potasse, on soumet au courant électrique une solution du chlorure alcalin et l'on a les réactions suivantes :

1° Electrolyse pure et simple du chlorure :



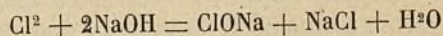
2° Combinaison du sodium avec l'eau de la solution :



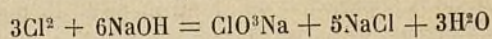
En résumé, il se dégage du chlore au pôle positif, de l'hydrogène au pôle négatif et le liquide s'enrichit en soude.

Mais si l'opération avait lieu dans un récipient quelconque on aurait des réactions secondaires, qui viendraient détruire l'effet de l'électrolyse. En effet le chlore, qui se trouve au contact de la soude, va réagir en donnant :

1° si la température et la concentration sont peu élevées :



2° si la température est suffisamment élevée et la concentration assez grande :



Il y aurait donc formation d'hypochlorite ou de chlorate de sodium. Mais ces sels, se trouvant au contact d'hydrogène, éprouveraient une réduction tout au moins partielle ; si cette réduction n'avait pas lieu pour le chlorate, elle existerait certainement pour l'hypochlorite et le chlorure, matière première de la fabrication, serait retrouvé dans la cuve.

Il est donc absolument nécessaire d'opérer la séparation du chlore, qui se forme au pôle positif, de la soude qui se forme au pôle négatif.

Pour cela, on peut utiliser deux moyens :

1° On peut employer un diaphragme qui sépare la cuve en deux parties distinctes ; l'une de ces deux parties constitue la cellule positive ; l'autre la cellule négative. Ce diaphragme ne doit pas opposer une trop grande résistance au passage du courant ; il ne doit être attaqué ni par l'électrolyte, ni par les ions ; il doit avoir une consistance suffisante pour opérer la séparation complète de ces ions ;

2° On peut absorber l'un des ions à fur et à mesure de sa production ; cela n'est guère pratique avec le chlore ; mais l'est tout à fait avec le sodium ; celui-ci est, en effet, très aisément absorbé par le mercure ; il suffit de s'en servir comme cathode, ainsi que nous le verrons tout à l'heure.

Nous étudierons d'abord les procédés dans lesquels on électrolyse les solutions de chlorures alcalins ; ces procédés seront subdivisés en deux classes :

1° Procédés à diaphragmes ;

2° Procédés au mercure.

Nous étudierons ensuite les procédés dans lesquels on électrolyse le chlorure sec.

I. Electrolyse des solutions de chlorures alcalins

1° Procédés à diaphragmes

Electrodes. — La construction de l'anode est particulièrement difficile ; il faut, en effet, que cette électrode ne soit pas attaquée par le chlore.

En général, on emploie des anodes faites en charbon de cornue. Toutefois on utilise souvent des électrodes obtenus par des procédés différents. Il faut citer tout d'abord les charbons préparés par MM. Girard et Street, qui chauffent le charbon de cornue dans l'arc électrique, ce qui amène une transformation superficielle en graphite ; ces anodes résistent mieux à l'action des divers agents chimiques.

M. Casner agit de même, mais en noyant au préalable les charbons dans de la poussière de charbon de bois.

Höpfner a proposé l'emploi de plaques moulées en ferosilicium ou bien de plaques en charbon ou métal sur lesquelles on a fait des dépôts électrolytiques de ferosilicium.

Liveing utilise des charbons chauffés au préalable dans un courant de chlore pour leur enlever les hydrocarbures.

Greenwood emploie une anode qui consiste en un morceau de charbon métallisé que l'on obtient en cuivrant du charbon de cornue et en l'étamant.

Enfin il faut encore citer les anodes en peroxyde de

plomb préconisées par Fitzgerald et Falconer, les cathodes en oxyde de cuivre brevetées d'un côté par MM. Gibbs et Franchot et d'un autre côté par MM. Richardson et Holland.

Les diverses dispositions de diaphragmes ont encore donné naissance à un plus grand nombre de brevets que les électrodes. Les diaphragmes en vase poreux sont généralement rejetés, parce qu'ils offrent une trop grande résistance au passage du courant. On emploie plus souvent l'amiante. On peut, comme l'ont indiqué MM. Roberts et Mac Graw, placer un tissu d'amiante sur les deux faces d'un carton en cette même matière, entourer l'ensemble d'une toile et le soumettre à l'acide chlorhydrique durant une journée.

M. Wiernik intercale entre plusieurs couches de papier d'amiante du kaolin que l'on comprime.

Une autre espèce de diaphragmes est obtenue au moyen du ciment portland ; Carmichael imprègne de ce corps un tissu en amiante.

Divers inventeurs ont proposé d'autres matières : Parker, de la cryolithe ; Kellner, des pains de savon ; Haeussermann, une porcelaine spéciale fabriquée à la manufacture royale de porcelaine de Berlin.

On doit attirer tout particulièrement l'attention sur le diaphragme employé dans le procédé Greenwood, qui est exploité par le *Caustic Soda and Chlorine Syndicat*. Ce diaphragme, qui affecte une forme cylindrique, est constitué par des rondelles en porcelaine placées les unes sur les autres, mais entre lesquelles on a eu soin de placer une couche d'asbeste.

MM. Spilker et Knöffler utilisent dans le procédé qu'exploite la Vereinig Chemische Fabrik, à Leopoldshall, un diaphragme obtenu par l'électrolyse même. La cuve servant à l'opération est divisée en deux parties par une feuille de parchemin végétal ; dans la cellule anodique, on ajoute au liquide un peu de chlorure de magnésium.

Sous l'action du courant, il se forme de l'oxychlorure qui se dépose en couche absolument régulière sous l'action du courant. La quantité de chlorure de magnésium ajouté à la liqueur est calculée de façon que le dépôt atteigne 7 à 8 millimètres d'épaisseur, alors il n'y a plus attaque du parchemin et l'on obtient, assurent les auteurs, un diaphragme possédant toutes les qualités requises.

Procédés divers. — Dans l'étude des divers procédés, nous insisterons d'une façon toute spéciale sur les procédés ayant déjà fourni une carrière industrielle ou étant sur le point d'être exploités.

Cependant nous indiquerons également les procédés qui semblent montrer un chemin nouveau et peuvent causer quelques progrès dans cette branche relativement nouvelle de la Grande Industrie Chimique.

Procédé « l'Elektron ». — Ce procédé, qui est certainement celui sur la valeur duquel on est le plus fixé, est tenu absolument secret ; on sait seulement qu'il est à diaphragme.

La première usine utilisant ce procédé fut construite à Griesheim en 1888, mise en marche en 1890 et ses appareils furent doublés en 1892.

Cette fabrique vient de se rendre tristement célèbre par l'une des catastrophes des plus épouvantables que l'on ait eu à enregistrer depuis longtemps dans l'industrie chimique.

En 1893 entra en fonctionnement à Bitterfeld, la seconde usine employant le même procédé. Enfin, en 1898, une importante Société française, la Compagnie Industrielle de Produits Chimiques acquit la licence des brevets pour la France et construisit l'importante usine de Lamothe-Breuil dans l'Oise, qui produit annuellement 2.500 tonnes de soude caustique et 5.000 tonnes de chlorure de chaux.

De plus une nouvelle soudière, analogue aux précédentes, vient de se fonder en Russie.

Procédé Outhenin Chalandre (fig. 4). — La maison Outhenin-Chalandre fils et C^{ie}, à Seveux (Haute Savoie), qui s'occupe de la fabrication du papier fit construire

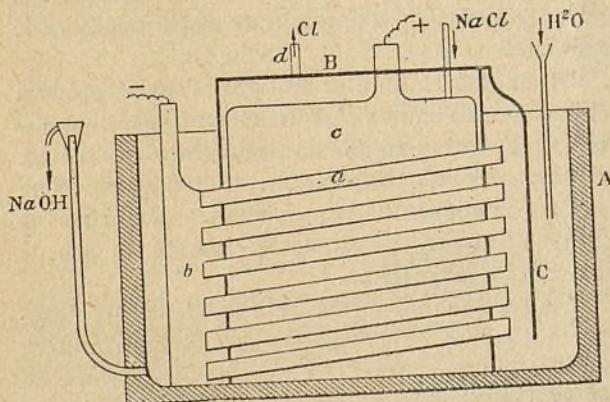


Fig. 4. — Schéma de l'électrolyseur Outhenin-Chalandre. A, cuve extérieure ; — B, cuve intérieure en ébonite, laissant passer les tubes diaphragmes ; a, tubes poreux formant diaphragmes ; — b, cathode en forme de peigne dont les dents pénètrent dans les diaphragmes ; — c, anode formée par une lame de platine ou de charbon ; — d, tube à dégagement de chlore ; — C, diaphragme permettant de recueillir l'hydrogène.

l'appareil que nous allons décrire, lequel a été exploité par la *Volta Suisse* à Chèvres, près de Genève et le sera d'ici peu par la Société Lyonnaise

la *Volta*, à l'usine de la Plombière, près de Moutiers (Savoie), dont l'aménagement est presque achevé.

L'appareil Outhenin-Chalandre se compose essentiellement de deux cuves de grandeurs différentes, la plus petite qui est absolument close étant placée à l'intérieur de l'autre.

Des tubes poreux *a* traversent deux parois opposées de cette cuve, en faisant un certain angle avec le plan horizontal. Ces tubes qui sont placés dans une série de plans verticaux forment diaphragmes ; ils sont ouverts à leurs extrémités et contiennent les cathodes *b*, qui sont formées de lames de tôle.

Entre deux séries verticales de tubes, on place une anode formée d'une lame de platine ou de charbon. La petite cuve, qui est en ébonite, contient donc toutes les anodes, qui sont réunies par leurs parties supérieures et se trouvent en relation avec le pôle positif de la dynamo.

Au moment de la mise en marche, on place une solution de soude caustique dans la grande caisse, on fait arriver par le tube spécial qui traverse le couvercle de la petite caisse la solution de chlorure de sodium à électrolyser et l'on fait passer le courant.

Le chlore qui se forme autour des anodes, gagne la partie supérieure de la petite cuve et s'échappe par un tube spéciale *d*,

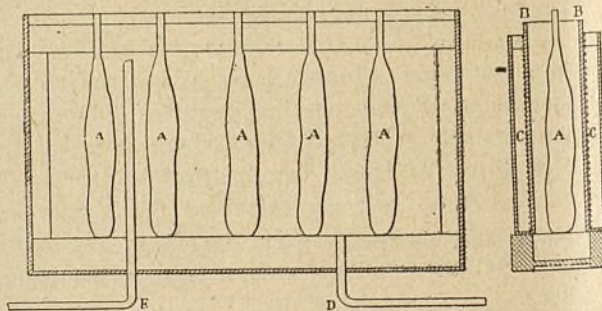


Fig. 5. — Coupe en long. Fig. 6. — Coupe en travers. Fig. 5 et 6. — Schéma de l'électrolyseur Hargreaves-Bird. A, anodes en charbon ; — B et B', diaphragmes et cathodes placés tout contre ; — C, chambre de la cathode ; — D, arrivée de l'électrolyte ; — F, sortie de la saumure après traitement.

D'autre part, la soude formée aux cathodes, descendra dans l'intérieur des tubes poreux qui ont une certaine pente, tandis que l'hydrogène formé remontera à travers ces mêmes tubes ; il suffira donc d'avoir un dispositif quelconque, embrassant toutes les issues supérieures de ces tubes, pour recueillir ce gaz. C'est là l'un des intérêts de ce procédé ; on arrive à recueillir les trois produits chlore, soude et hydrogène.

Procédé Hargreaves-Bird (fig. 5-6). — Cet électrolyseur, qui a été expérimenté par la General Electrolytic Parent Co., à Farnworth (Lancashire) et par la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Ciray à Chauny (Aisne) et que nous verrons d'ici peu fonctionner dans d'importantes usines, comprend une cuve contenant, à une certaine distance, l'un de l'autre deux diaphragmes spéciaux B et B'. Les anodes A, qui sont formées par des lames de charbon, sont placées dans la cuve même qui contient la solution de chlorure, tandis que les cathodes, constituées par des toiles de cuivre, se trouvent tout contre le diaphragme B.

Toute l'originalité du procédé consiste en ce que les cathodes ne sont pas baignées par le liquide cathodique; les diaphragmes se trouvent d'un côté en contact avec l'électrolyte et de l'autre côté sont léchés par un courant de vapeur d'eau et d'acide carbonique, qui enlève à chaque instant la soude et le carbonate de soude formés. Il y a là évidemment un réel avantage, puisque l'on soustrait la soude à fur et à mesure de sa production, à l'action des réactions secondaires.

D'après les renseignements donnés par la Compagnie de Saint-Gobain, le voltage nécessaire à l'électrolyse du chlorure de sodium serait, dans l'appareil Hargreaves-Bird, de 3 volts, 6 par cellule; la densité du courant serait de 2 ampères par décimètre carré de diaphragme. La lessive, telle qu'elle est retirée des cathodes, contiendrait 120 à 130 grammes de carbonate de soude par litre et seulement 6 grammes en moyenne de chlorure de sodium, soit 5 0/0 environ. Enfin le chlore serait à 95-98 0/0 de pureté.

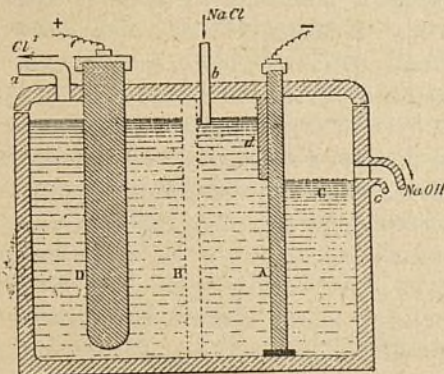


Fig. 7. — Schéma de l'électrolyseur Hulin.

A, électrode-filtre; — B, électrolyseur; — C, compartiment de sortie pour la lessive; — D, charbon formant anode; — a, tube à dégagement pour le chlore; — b, tube d'alimentation; — c, trop plein pour la lessive; — d, plaque protectrice.

Procédé Hulin (fig. 8). — Ce procédé, qui n'a pas été

exploité en grand, consiste essentiellement dans l'emploi d'une électrode spéciale susceptible de filtrer les produits formés. Cette électrode A est disposée de façon telle qu'elle constitue l'une des parois de l'électrolyseur. Elle ne sera donc mouillée que d'un seul côté par la solution de chlorure de sodium.

Lorsque le courant vient à passer, la soude se formera sur la paroi de l'électrode et tout à fait dans son voisinage; comme l'électrode, qui est constituée par des plaques de charbon très poreux, ayant subi un traitement particulier, est susceptible de filtrer la solution de soude, celle-ci passera, dans le compartiment extérieur C, en vertu de la différence de pression existante entre les deux cuves.

Une paroi non poreuse d marque l'électrode-filtre sur toute la hauteur formant la différence de niveau entre l'électrolyseur même et le compartiment C.

La solution du chlorure alcalin est amené dans l'appareil par l'intermédiaire du tube b; le chlore se dégage par le tube a.

Procédé Lesueur. — Le procédé Lesueur, qui fonctionne à Rumford Falls, dans les Etats-Unis, comporte une cuve en fer, sur le fond de laquelle est placée la cathode. Celle-ci est constituée par un anneau en fer perforé, afin de laisser passer librement l'hydrogène.

Sur cette cathode vient s'appuyer immédiatement le diaphragme, qui est formé d'une feuille de parchemin végétal, sur laquelle on a collé une double feuille d'amiante, au moyen d'albumine de sang coagulée.

Sur ce diaphragme est placé un vase poreux constituant la cellule anodique; l'anode, formée par du charbon de cornue englobé dans du plomb, se trouve ainsi au centre de la cuve.

Généralement dans ce procédé, l'on précipite la soude formée sous forme de carbonate acide de sodium, par un courant d'acide carbonique, lorsque le liquide contient 10 0/0 d'alcali.

Procédé Greenwood (fig. 8). — Nous avons indiqué précédemment la composition caractéristique du diaphragme employé dans ce procédé.

Une cuve métallique, constituant la cathode, contient l'électrolyte. Un charbon C, formant anode, repose sur une plaque d'ardoise, posée au fond de la cuve; il se trouve ainsi isolé de la cathode. L'alimentation de la cuve est faite au moyen de deux tubes t et t'; un troisième tube e permet le recueillement du chlore.

La soude sort par un trop plein placé à la partie

supérieure de la cuve, ce qui détermine un mouvement de bas en haut dans le liquide.

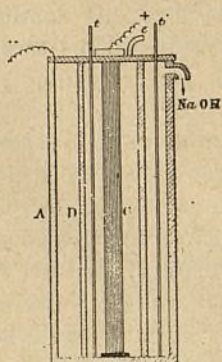


Fig. 8. — Schéma de l'électrolyseur Greenwood.
A, cuve formant cathode ; — C, charbon constituant l'anode ;
D, diaphragme ; — t, t', tube d'alimentation ; — e, échappement du chlore.

Procédé Gall et de Montlaur (fig. 8). — Dans ce procédé qui a en vue la préparation du chlore et de l'alcali, on a cherché avant tout à réduire le plus possible la résistance, en prenant une disposition spéciale des anodes par rapports aux cathodes.

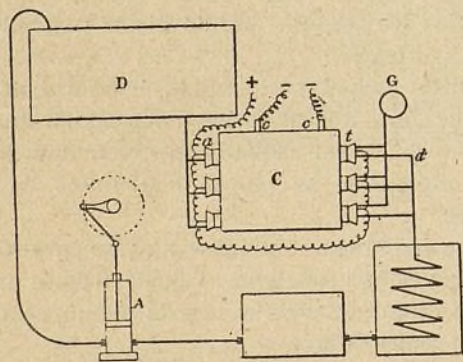


Fig. 9. — Schéma du procédé Gall et de Montlaur.

L'électrolyseur C comprend un récipient en tôle dans lequel se trouve la solution de chlorure de sodium et qui est traversé de part en part par des tubes poreux, formant diaphragmes. Les cathodes sont placées autour des tubes, tandis que les anodes se trouvent dans l'intérieur de ces mêmes tubes.

Un appareil A produit le mouvement du liquide contenue en D, de telle sorte que l'on peut faire varier le niveau du liquide contenu dans les tubes poreux ; cette disposition permet donc de recueillir le chlore sous pression. Ce gaz est réuni dans un collecteur G.

Enfin un réfrigérant B permet d'avoir la solution

saline à électrolyser à une température déterminée, ce qui a certainement une grande importance.

2° Procédés au mercure. — Comme nous l'avons déjà indiqué ; les procédés dits au mercure consistent essentiellement dans l'emploi du mercure comme cathode ; le sodium qui prend naissance par électrolyse dans les environs de la cathode, se combine au mercure pour donner un amalgame, lequel est décomposé par l'eau, en donnant de la soude et en régénérant le mercure.

Procédé Castner. — Ce procédé qui a déjà fait ces preuves, est exploité par l'aluminium Co dans son usine d'Oldburg, près Birmingham et dans l'usine de Jemmapes (Belgique) qui appartient à l'importante société Solvay et Cie.

L'appareil employé dans le procédé Castner se compose essentiellement d'une cuve rectangulaire, sur le fond de laquelle se trouve une couche de mercure de 3 à 4 millimètres. Cette cuve est divisée en trois compartiments : 1, 2 et 3, par des cloisons ne touchant pas le fond de la cuve ; l'étanchéité de chaque compartiment est assurée par le mercure même, qui forme joint.

Les compartiments 1 et 3 contiennent l'anode, placée au centre même de la cuve, la cathode est formée par le mercure qui est rejoint au courant.

Voici quel est le fonctionnement de cet appareil : dans la cuve 1, l'on fait arriver la solution de chlorure à électrolyser, il y a formation de l'amalgame de sodium et de chlore qui se dégage. Dès que la décomposition est faite, on incline légèrement la cuve faire la droite, au moyen d'une disposition mécanique spéciale ; l'amalgame de sodium passe dans la cuve 2 et y est décomposée en soude et mercure par un courant d'eau qui passe constamment dans ce compartiment. De mercure ainsi régénéré passe dans la cuve 3, où il sert à nouveau de cathode. La solution de chlorure à décomposer est amenée dans cette cuve et l'opération se passe comme en 1. La réaction étant achevée, on fait subir à la cuve une nouvelle inclinaison vers la gauche et les opérations se reproduisent en sens inverse.

D'après une longue étude publiée par M. Castner, dans l'*Engineering and Mining Journal*, une installation composée de trente électrolyseurs permettait une production totale et 540 kilos de soude caustique et de 450 kilos de chlore en 24 heures ; chaque appareils électrolysait 25 kilos, 5 de chlorure de sodium. La force électromotrice était de 4 volts et l'intensité de 550 ampères. Le chlore, ainsi préparé, contient 95

à 97 0/0 de chlore pur ; la lessive de soude obtenue titrait 20 0/0.

Par évaporation de cette lessive, on obtenait des plaques de soude caustique contenant 99,5 0/0 de soude caustique.

Procédés sans diaphragme et sans mercure

En dehors des procédés qui emploient soit les diaphragmes pour séparer la soude et le chlore à fur et à mesure de leur production, soit le mercure comme cathode, il faut citer quelques procédés n'employant ni diaphragme, ni mercure.

Procédé Bein. — Ce procédé dont le principe est très intéressant, mérite d'être étudié d'une façon spéciale.

Examinons d'abord le cas le plus simple, celui de l'électrolyse d'un bromure, tel que le bromure de potassium. Soit une cuve contenant une anode et une cathode (fig. 10) et la solution de bromure ; faisant passer le courant ; on aura du brome au pôle positif et de la potasse au pôle négatif. Ces deux produits formés sous l'action du courant, resteront dans le voisinage des électrodes et la séparation sera parfaite, si l'on peut arriver à supprimer les mouvements du gaz qui se produisent dans l'électrolyse et si la différence des densités entre les deux ions n'est pas considérable.

Les quantités de brome et de potasse formées iront en augmentant ; on verra deux couches successives se produire et il sera facile, d'après l'auteur, de saisir le moment où elles sont sur le point de se réunir, pour arrêter le passage du courant.

Voyons par quels moyens nous pouvons arriver à séparer nettement les deux composés ; plaçons le bromure dans une caisse semblable à celle que montre le schéma. Cette cuve comporte quatre compartiments ; ceux portant les numéros 1 et 4 ont des cloisons qui partent du sommet de la cuve, mais n'en atteignent pas le fond ; tandis que les compartiments 2 et 3 ont des cloisons partant du fond de la cuve et n'atteignant pas le couvercle. La solution de bromure est versée, de façon qu'elle dépasse un peu le niveau de la cloison A, qui sépare les compartiments 2 et 3.

Le brome formé, se rassemble au fond du compartiment 2 ; celui de la soude se forme en 4.

Puis l'électrolyse continuant, le niveau du brome monte dans le compartiment 2 ; celui de la soude monte dans le compartiment 3 et vient bientôt atteindre le sommet de la cloison A. On arrête alors le courant ; il se trouve une certaine quantité de bromure non décomposé, qui est située entre les niveaux supérieurs de la soude et du brome. Pour enlever

sans aucun danger cette solution, on abaisse une cloison quelconque C et l'on vient par une pipette quelconque placée successivement en *a* et *a'* retirer le liquide.

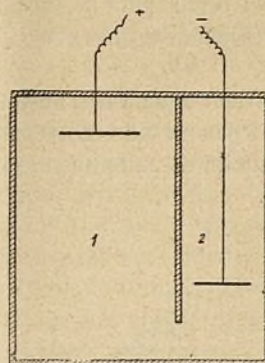


Fig. 10.

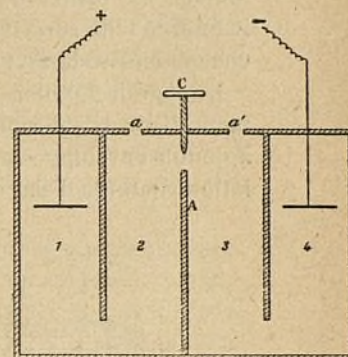


Fig. 11.

Schémas d'électrolyseurs Bein.

D'après les indications formées par M. Bein, les dispositions de l'appareil changeraient suivant l'électrolyte employé.

La cuve donnée dans le premier schéma, suffit pour électrolyser du chlorure de potassium. Le chlore se dégage autour de l'anode en 1 ; tandis que la potasse formée descend de 1 en 2. On devra, dans le cas qui nous occupe, arrêter le courant, au moment où la couche de chlorure de potassium non décomposée ne sera plus suffisante pour empêcher les mouvements provenant de la formation et du dégagement du chlore.

Procédé Lake. — Dans le procédé Lake, l'anode, qui est formée par des tiges de charbon, affecte une forme toute spéciale, qui oblige le chlore à se dégager rapidement.

L'électrolyseur se compose d'une cuve de forme cylindrique en fer ; cette cuve forme cathode ; une cloche de diamètre moindre plonge un peu dans l'électrolyte contenu dans la cuve ; dans l'intérieur de la cuve se trouvent les charbons formant anode ; le chlore formé par l'électrolyse gagne immédiatement le sommet de la cloche et s'échappe par un conduit spécial, tandis que la soude se forme tout contre la cuve et s'en échappe par la partie inférieure.

II^o *Procédé par voie sèche.* — Tandis que, dans les procédés par voie humide, on soumet à l'action du courant électrique une solution de chlorure, dans les procédés par voie sèche on électrolysera du chlorure fondu. On obtiendra toujours d'une part du chlore, d'autre part le métal alcalin. On peut recueillir ce métal, soit à l'état libre, soit à l'état d'alliage.

Procédé Borchers (fig. 12). — Le procédé rentre dans la catégorie des procédés dans lesquelles on recueille le sodium à l'état métallique.

Ce procédé est caractérisé par ce fait que l'on obtient la fusion de l'électrolyte par le courant même, de telle sorte que seule la masse qui environne chaque électrode est fondue.

L'appareil Borchers comprend deux vases absolument distincts qui sont réunis par un tube métallique à double enveloppe dans laquelle est faite une circulation continue d'eau froide.

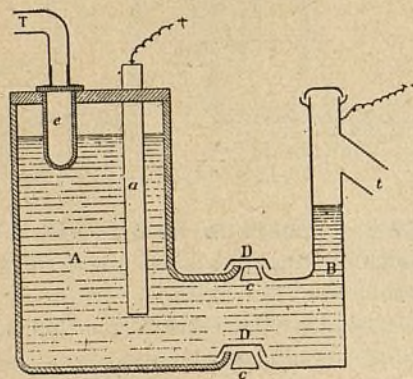


Fig. 12.
Schéma de l'électrolyseur Borchers.

Le vase constituant la cellule positive est en terre réfractaire, tandis que celui qui forme la cellule négative est en fer.

La continuité de l'appareil n'est dû qu'au joint à eau, qui maintient à l'état solide la couche de chlorure qui l'environne.

Procédé Hulín. — Ce procédé, qui a été exploité à Clavaux (Isère), par la Société des souduères électrolytiques, se base sur ce que le sodium mis en présence de plomb donne un alliage que l'on peut ultérieurement décomposer par la chaleur en plomb et sodium.

Le vase employé est en fonte ; il est revêtu intérieurement d'une garniture réfractaire. Le plomb métallique se trouve sur le fond du vase et sert de cathode. Le chlorure de sodium est placé au-dessus et dans sa masse, se trouve noyé l'anode en charbon.

Pour régulariser l'opération, on ajoute un peu de sous-chlorure de plomb ; ce corps, au contact du chlore, se transforme en chlorure et empêche une accumulation trop grande de gaz qui amène parfois un brusque arrêt du courant. Le chlorure de plomb, qui a pris ainsi naissance, est lui-même décomposé par le courant et donne du chlore qui se dégage et du plomb qui tombe au fond de la cuve.

Procédé Vautin. — Le procédé Vautin est basé sur le même principe que le procédé Hulín ; mais la fusion de l'électrolyte est faite par l'intermédiaire d'un foyer extérieur. Tout le bain est donc à l'état liquide. L'électrolyseur est un vase métallique garni intérieurement de magnésie. Le plomb, lié au pôle négatif du courant est placé au fond du vase.

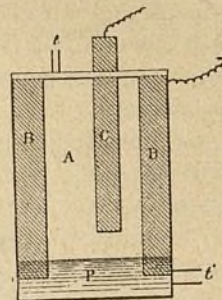
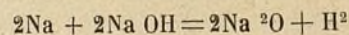


Fig. 13. — Schéma de l'électrolyseur Vautin.
Légende : A. cuve en fer revêtu de magnésie en B ; — C. anode en charbon ; — t. tube de dégagement du chlore ; P. bain de plomb ; — t'. tube de sortie de l'amalgame.

L'alliage formé plomb-sodium est reçu dans un vase contenant un gaz inerte ou réducteur, afin d'éviter toute oxydation du sodium.

L'utilisation de l'alliage ainsi préparé peut être faite de deux façons ; on peut soit les fondre sous une couche de soude caustique et l'on a la réaction :



et le plomb reste à l'état métallique. On sépare le sodium par simple distillation, en atmosphère neutre ou réductrice, ou enfin traiter l'alliage par la vapeur d'eau ; on a de la soude et du plomb.

Quant à l'oxyde de sodium préparé, il est utilisé pour obtenir le bioxyde de sodium ; en le chauffant dans des vases en aluminium, vers 300° en présence d'un courant d'air.

Dernier progrès réalisé dans l'industrie brassicole

Une récente découverte, fruit de longs et pénibles travaux, menace de bouleverser complètement l'art du brasseur tel qu'il est établi depuis déjà longtemps. Elle est l'œuvre de notre maître et ami, M. Georges Jacquemin, déjà si connu par ses beaux travaux sur les levures, leur sélectionnement et leurs applications industrielles.

Les travaux de M. Georges Jacquemin, relatifs à la bière, auront à très brève échéance complètement modifié le travail actuel de la brasserie. Nous ne pouvons pas indiquer actuellement l'ensemble des perfectionnements, non encore brevetés, un point reste acquis cependant, le principal, nous allons chercher à en montrer toute l'importance pratique, nous montrerons en même temps qu'il permet de résoudre une question d'ordre scientifique du plus vif intérêt. Le brasseur, une fois son moût prêt, peut en opérer la mise en fermentation de deux façons différentes; à haute ou basse température, faire de la fermentation haute ou de la fermentation basse.

Il ne faudrait pas croire cependant qu'il n'y a là qu'une simple question de température : tout est différent dans ces deux modes de fermentation, et la levure et le produit de son évolution.

La fermentation haute, œuvre d'une levure haute, se fait à la température ordinaire et deux ou trois jours suffisent à la terminer.

La bière de fermentation haute est une bière particulière, à saveur caractéristique; très appréciée autrefois, les bières hautes semblent avoir perdu complètement aujourd'hui la faveur du consommateur dont elles jouissent et les brasseries disposées pour produire ce type de boisson cèdent progressivement la place aux brasseries à fermentation basse. Les bières anglaises les bières du nord de la France, les bières de Lyon, sont encore pour la plus grande part des bières de fermentation haute.

Dans la fabrication de la bière, qu'elle soit haute ou basse, on distingue deux phases; l'une rapide, c'est la phase du début, elle agit sur la presque totalité des sucres, l'autre lente, dite complémentaire s'effectue lentement et demande des mois en général.

Dans ce cas des bières à fermentation haute, cette fermentation complémentaire demande en général un mois, c'est une sorte de fermentation basse qui s'effectue à 6 à 8° centigrades.

Les levures basses, travaillent dans les procédés actuels à une température qui ne doit pas dépasser 5 à 6° centigrades. La fermentation s'effectue par suite des sous-sols peu aérés, autour desquels on a accumulé d'énormes quantités de glace ou dont on a abaissé la température à l'aide de puissantes machines frigorifiques.

La fermentation de ces bières est très longue, et demande des semaines et des mois elle est même rarement terminée complètement : Ces bières ne peuvent voyager que difficilement et en wagons gla-

ciers. C'est donc dire qu'elles sont de fabrication délicate et coûteuse.

On conçoit immédiatement quelle suite d'ennuyeuses et coûteuses manipulations entraîne la fabrication de la bière par ce procédé.

M. Jacquemin a cherché à porter remède à cet état de choses et il a voulu tout en conservant le procédé de fermentation basse avec tous ses avantages, le modifier de façon à éviter l'usage si coûteux de la glace et des machines frigorifiques; il a cherché à faire de la fermentation basse à haute température, quelque paradoxal que le fait paraisse.

Et ce problème que les plus savants avaient considéré comme étant sans solution, a été résolu par lui de la façon la plus élégante : il a créé de toutes pièces des levures basses capables de fermenter à une température élevée, à 20° degrés par exemple et donnant alors son maximum d'action.

Il y a là un fait dont l'importance n'échappera pas aux brasseurs : faire de la bière basse d'un type quelconque à une température de 25° centigrades ! C'est le renversement de toutes les idées actuelles.

On serait peut-être porté à croire qu'il s'agit là d'une pure spéculation théorique : il n'en est rien. M. Jacquemin a voulu attendre que ses découvertes aient reçu une sanction légitime de la pratique, avant de songer à les faire connaître au public. La bière basse Jacquemin, fermentée à 20° centigrades, se fait en grandes quantités actuellement aux brasseries de l'Institut La Claire, près de Morteau « sur la frontière suisse ».

Cette bière dénommée la « Coloniale » est d'une stabilité remarquable, d'une conservation complète et peut s'expédier sans glace, dans les régions les plus éloignées et dans les pays équatoriaux sans aucune altération.

Dans les brasseries déjà existantes, le procédé Jacquemin peut s'appliquer facilement car il convient à toutes les méthodes de brassage du moût, et qu'il suffit d'un matériel spécial, relativement peu coûteux, pour effectuer la mise en levure des bassins dont la fermentation et la conservation s'effectuent dans des foudres sans aucun soutirage jusqu'au moment de la vente qui peut se faire trois semaines ou un mois après le brassage.

En pareil cas, la grande économie du procédé de M. Jacquemin consiste dans la suppression des caves-glacières. On sait qu'on estime généralement la valeur de la place ou les dépenses faites pour les machines frigorifiques à environ 4 francs par hectolitre de bière suffisamment mûre pour la vente, quand il s'agit des

bières de luxe. Le nouveau procédé donne donc un bénéfice net d'au moins quatre francs par hectolitre.

Quand il s'agit de la création d'une nouvelle brasserie, le procédé de M. Jacquemin permet de réaliser une économie considérable sur les frais d'installation. On évalue à environ 100.000 francs la différence en faveur de ce système pour une brasserie de moyenne importance.

M. E. Pozzi-Escot.

ANALYSES INDUSTRIELLES

Détermination de la chaux et de la soude dans les pelains.

Pour la préparation de certaines sortes de peaux on emploie des pelains de chaux que l'on additionne de lessive de soude. La composition de ces bains se modifiant au cours du travail, il est intéressant de pouvoir les analyser, pour savoir dans quelle mesure il y a lieu de les remonter en soude et en chaux,

Nous avons cherché une méthode d'analyse simple et rapide, tenant compte des exigences de la pratique industrielle et pouvant être utilisée dans la fabrique même.

La méthode que nous proposons demande l'emploi des réactifs suivants :

A. Une solution acide normale, qu'on obtient en dissolvant 63 gr. d'acide oxalique pur dans l'eau distillée et en ajoutant quantité d'eau suffisante pour faire 1000 cc.

B. Une solution de 3 gr. 162 de permanganate de potasse dans un litre d'eau distillée.

C. Une solution d'acide sulfurique à 10 0/0

D. Une solution alcoolique de phtaléine de phénol à 1 0/0

Analyse

On filtre environ 100 cc. des pelains à analyser, pour séparer le carbonate de chaux et les matières insolubles.

A l'aide d'une pipette on prélève 50 cc. du liquide filtré que l'on passe dans une capsule de porcelaine on ajoute deux gouttes de la solution D, et de l'eau distillée pour diluer au volume d'environ 70 cc. A l'aide d'une burette graduée on verse la solution A, dans la capsule jusqu'à disparition de la coloration rose du liquide, en ayant soin de bien agiter le mélange avec une baguette de verre au fur et à mesure que l'on laisse couler la solution A.

On note le nombre de cc. de solution A, employés pour obtenir la décoloration, puis on laisse couler dans le liquide décoloré 2 ou 3 gouttes de solution A pour avoir une légère réaction acide. La capsule est alors chauffée jusqu'à l'ébullition du liquide : on filtre sur un petit filtre plat pour recueillir l'oxalate de chaux et on jette le liquide filtré, on lave la capsule et le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide au papier de tournesol. On place alors une autre capsule de porcelaine à fond plat, de 125 cc. sous l'entonnoir portant le filtre

Dans la capsule de porcelaine, ayant servi pour le titrage avec la solution A, on verse environ 20 cc. de la solution C, pour dissoudre les traces d'oxalate qui pourraient rester adhérentes aux parois de la capsule, on chauffe cette solution puis on la verse par portion sur le filtre. Lorsque tout le liquide s'est écoulé dans la capsule, on lave le filtre 2 ou 3 fois avec de l'eau distillée qu'on recueille également dans la capsule.

La capsule est alors chauffée vers 50° C. on la retire du feu et à l'aide de la burette graduée on y fait couler la solution B, jusqu'à obtension, après agitation, d'une faible coloration rose persistante ; on note le nombre de cc. de solution B, employé pour arriver à ce résultat.

Calcul

Pour calculer la teneur en chaux, on multiplie le nombre de cc. de solution B, (nécessité pour le titrage au rose, lors du titrage de l'oxalate de chaux) par 0,056 ; le produit donne la teneur en chaux par litre de pelain.

Pour calculer la teneur en soude, on divise par 10 le nombre de cc. de la solution B, employés pour le titrage de l'oxalate de chaux, et on retranche le quotient du volume de solution acide A, employé pour la première opération, c'est-à-dire pour la saturation de la chaux et de la soude ; en multipliant la différence par 0,62, on obtient la teneur en soude par litre de pelain.

Exemple

Prix d'essai 50 cc. de pelain filtré ont demandé :

Solution B = 20 cc.5 — solution A : 19.6

on a $20.5 \times 0.056 = 1 \text{ gr. } 148 \text{ chaux par litre}$

$\frac{20.5}{10} \text{ solution B} = 2.05$

$19.6 \text{ B} - 2.05 = 17 \text{ cc. } 55 \times 0.62 = 10.88 \text{ soude par litre}$

Détermination de la chaux et du sulfure de sodium dans les pelains.

Lorsque les pelains sont à base de chaux et de sulfure de sodium on peut en faire rapidement l'analyse par la méthode suivante qui nécessite :

1° Une solution d'iode décime qu'on obtient en broyant 12 gr. 7 d'iodure avec 18 à 20 gr. d'iodure de potassium et de l'eau distillée de façon à faire un litre de solution.

2° Une solution de permanganate à 3 gr. 162 par litre.

3° De l'emploi d'amidon.

4° Un siphon d'eau de seltz.

Analyse

Dans un verre à pied on fait couler 50 cc. de pelain filtré, on ajoute à peu près même volume d'eau de seltz et quelques gouttes d'empois d'amidon, puis à l'aide d'une burette graduée on fait couler la solution d'iode jusqu'à formation de coloration bleue. Le nombre de cc. employés pour arriver à un résultat multiplié par 0,0039 donne la quantité de sulfure de sodium contenu dans la prise d'eau. Si l'on a opéré le titrage sur 50 cc. on multiplie le résultat par 20 pour rapporter la teneur à un litre de pelain.

Si l'on devait exprimer le résultat en sulfure de sodium cristallisé le facteur serait 0,0120 au lieu de 0,0039.

Pour le titrage de la chaux on opère comme nous l'avons indiqué pour l'analyse du pelain à base de chaux et de soude. A cet effet, on verse 50 cc. de pelain filtré dans une capsule et on fait couler un volume d'acide oxalique normale (solution A) un peu supérieur au dixième de nombre de cc. de solution d'iode employés pour le titrage du sulfure de sodium on fait bouillir et on continue l'opération comme nous l'avons indiqué pour le titrage de l'oxalate de chaux au moyen de la solution B de permanganate de potasse. 1 cc. de cette solution = 0,0028 chaux.

FERDINAND JEAN

BIBLIOGRAPHIE

Palladium, Iridium, Rhodium, par M. E. LEIDIÉ, professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie de l'Université de Paris. — 1 vol. in-8 de 395 pages. (Fait partie de l'*Encyclopédie chimique* de Frémy, t. III, 17^e cahier, 3^e fascicule). — Vve Ch. Dunod, éditeur, Paris, 1901. Prix 17 fr. 50.

Cet ouvrage, qui fait suite au *Ruthénium* et à l'*Osmium*,

parus en 1900, est dû à la plume d'un élève de Debray et de Joly, M. E. Leidié, dont la compétence en ce sujet si spécial est connue et appréciée de tous les chimistes.

Ce livre n'est pas seulement la monographie complètement documentée de tout ce qui a paru sur ces trois métaux ; l'auteur y a ajouté le fruit des nombreuses observations personnelles qu'il a rassemblées au cours de ses longues recherches effectuées au laboratoire de l'Ecole Normale.

M. Leidié, dans l'historique, a fait ressortir le rôle méconnu, mais important, que les savants français ont joué en ce qui concerne la découverte de ces métaux. Dans le cours de l'ouvrage, il a fait la part de ce qui est à négliger des travaux confus des anciens, et il s'est attaché à faire connaître les travaux si remarquables de Jorgensen sur les bases ammoniées du Rhodium, ainsi que ceux de Palmaër, encore inconnus en France, sur les bases ammoniées de l'Iridium. Signalons tout particulièrement la Bibliographie très complète et très soignée.

M. Leidié aura rendu service, non seulement aux lecteurs désireux de s'instruire, mais encore aux travailleurs qui sont à la recherche de quelque sujet d'étude ; son livre leur servira de guide, car ils y rencontreront des renseignements que l'on ne trouve nulle part ailleurs.

Chimie des Matières colorantes organiques, par

R. NIETZKI avec préfaces de C. Friedel et E. Noelling. Traduite sur la 3^e édition allemande et mise au courant des derniers progrès d'après la 4^e édition allemande, par MM. Charles Vaucher, Camille Favre et Alfred Guyot.

Quel est le chimiste ayant eu à s'occuper de près ou de loin de matières colorantes organiques, soit au point de vue théorique, soit au point de vue fabrication, soit au point de vue applications qui ne connaisse le remarquable ouvrage de Nietzki et certainement ceux qui non initiés à la langue allemande, n'ayant pu l'apprécier que de réputation éprouveront le même sentiment de satisfaction, qu'ils ont dû ressentir lors de l'apparition de la première traduction du classique traité d'analyse de Fresenius.

MM. Noelling et Friedel ont présenté dans leurs préfaces, avec la grande autorité qui s'attache à leur nom, le caractère et la valeur de l'œuvre, et le plus grand éloge qu'on puisse en faire c'est dire que c'est le vade-mecum indispensable de tous ceux qui ont à se préoccuper de l'étude des matières colorantes.

D'une concision très grande, malgré son caractère encyclopédique, il facilite l'étude des matières colorantes et préparant le lecteur à l'étude des ouvrages plus complets, tels ceux de M. Lefèvre, de MM. Seyewetz et Sisley, que faute également de temps, le chimiste ne peut toujours approfondir.

Le traité de M. Nietzki a non seulement une valeur très grande au point de vue industriel, mais grâce à sa clarté

d'exposition est pour l'enseignement technique un ouvrage didactique de grand prix, présentant un tableau d'ensemble de l'industrie des matières colorantes des plus complets et en reproduisant la classification adoptée par les auteurs de ces monceaux de documents que la littérature des couleurs a accumulés, le lecteur verra l'esprit de méthode qui a présidé à la rédaction de l'ouvrage.

Les matières colorantes sont classées ainsi qu'il suit suivant leurs chromophores :

- I. — Colorants nitrés.
- II. — Colorants azoïques.
- III. — Colorants dérivés des hydrazones et des pyrazolones.
- IV. — Oxyquinones et quinones-oximes.
- V. — Colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane.
- VI. — Colorants dérivés de la quinone-imide.
- VII. — Noir d'aniline.
- VIII. — Colorants dérivés de la quinoléine et de l'acridine.
- IX. — Colorants du Thiazol.
- X. — Oxyquinones, xanthes, flavones et coumarines.
- XI. — Colorants du groupe de l'indigo.
- XII. — Colorants à constitution inconnue.

Et au point de vue tinctorial, en :

Colorants basiques teignant les fibres végétales sur tannin et les fibres animales en bain neutre.

Colorants acides teignant les fibres animales en bain acide.

Colorants pour mordants teignant les fibres mordancées avec certains oxydes.

Colorants neutres teignant les fibres végétales directement sous forme de sels alcalins.

Colorants insolubles ou pigments développés sur fibre.

Le style est clair, ne se ressentant pas de la traduction, ce qui rend la lecture facile.

Le chimiste français fera, nous en sommes convaincu, l'accueil le plus chaleureux au livre de Nietzki, que les traducteurs avec beaucoup de compétence ont mis au courant des progrès les plus récents et qui les initiera complètement à la stéréochimie un peu complexe de cette importante industrie. N. Ch.

Comment on obtient un cliché Photographique. — Notions de chimie Photographique. — Technique et Pratique du Développement, par M. Marcel Molinié.

Nous signalons ce memento chimique à l'attention de l'amateur photographe (et ils sont légion), où il trouvera résumés les éléments de chimie des produits qu'il aime à manipuler et qui avec le concours du soleil, lui permettent de fixer tel paysage, telle figure aimée, presque telle impression fugace d'un milieu où le hasard de la vie, l'aventure d'une excursion l'a transporté.

Au lieu de se servir de corps chimiques à nom rebarbatif, dont il ignore la nature, le caractère et la fonction, grâce à M. Molinié, il deviendra d'amateur-photographe, chimiste amateur et il pourra s'affranchir des spécialités photographiques toujours coûteuses, tels : Révélateur X, Fixateur Y, etc., en composant lui-même ses formules et cela en connaissance de cause.

Une table alphabétique accompagne le manuel et facilite les recherches.

M. Molinié nous promet bientôt une seconde partie, qui sera consacrée à l'étude des papiers, à la photochimie du positif et des divers procédés de reproduction. Nous l'analyserons dès son apparition. N. Ch.

Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Verwertung, par MM. Ed. Donath et B.-M. Margosches.

Dans la collection de : *Sammlung Chemischer und Chemisch-Technischer Vorträge*, publiée sous la direction de M. le professeur Ahrens, vient de paraître la monographie très complète du Suint, de son extraction, composition chimique, essais et applications.

Cet industrie relativement récente et prenant au point de vue des applications une extension de plus en plus considérable, ne comportait au point de vue bibliographique que des données fort disséminées dans divers périodiques ; aussi est-ce avec beaucoup d'intérêt que les chimistes et les industriels accueilleront ce véritable traité du Suint, où les documents parus sont excessivement bien coordonnés et où ils trouveront les travaux les plus récents sur la question.

Nous ne saurions trop attirer leur attention (et ils sont nombreux ceux qui sont appelés à s'occuper soit directement, soit indirectement de la question), sur le travail de MM. Donath et Margosches, dont toutes les parties tant purement chimique, que technologique ou applications sont traitées avec une réelle compétence. N. Ch.

BREVETS D'INVENTION

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

306 796 — 2 janvier 1901. — **Engels.** — Procédé pour transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone par la voie électrolytique.

La transformation de l'acide carbonique par le carbone incandescent est une réaction depuis longtemps connue. Jusqu'à présent, pour porter à l'incandescence le charbon nécessaire pour cette réaction, on opérait de deux façons :

1° En introduisant le charbon dans des cornues chauffées du dehors, puis en faisant passer un courant continu du gaz soumis à la réduction (procédé continu) ;

2° En portant à l'incandescence le charbon utilisé par une combustion partielle ; après quoi, on interrompt la

combustion pour faire passer le gaz qu'il s'agit de réduire jusqu'à ce que la température du charbon soit descendue à un point déterminé (procédé intermittent).

Ces deux procédés entraînent de grandes pertes de chaleur ; au contraire, par l'emploi de l'électricité, on limite la chaleur à un espace restreint, c'est-à-dire qu'on la localise de sorte qu'elle se rassemble à un point déterminé, sans perte.

L'avantage de ce procédé est qu'il constitue un procédé continu dans la véritable acception du mot, à l'encontre du procédé continu (1) par chauffage des cornues au moyen d'une source de chaleur extérieure.

Un autre avantage consiste en ce qu'il n'est pas besoin de cornues réfractaires qui doivent être installées dans des fourneaux spéciaux : il peut être exécuté simplement à l'aide de tuyaux en fer qui sont isolés par un revêtement mauvais conducteur de la chaleur ; par conséquent, on obtient une véritable économie.

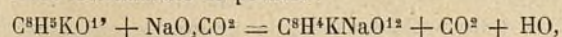
Ce procédé de transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone est caractérisé en ce que l'acide carbonique, ou les gaz contenant de l'acide carbonique, sont amenés dans des conduites fermées sur du charbon porté à l'incandescence par la voie électrique, dans le but : d'une part, d'effectuer cette réaction avec le moins de chaleur possible, parce que la chaleur se trouve localisée sur un petit espace par suite de l'emploi de l'électricité ; d'autre part, de produire cette réaction au moyen de dispositifs aussi simples que possible, puisque le système employé jusqu'à présent, consistant à disposer des cornues dans des fourneaux spéciaux, se trouve supprimé.

306 839 — 4 janvier 1901. — **Emile Baldy.** — Procédé industriel de fabrication de la crème de tartre.

Ce procédé repose sur les principes suivants :

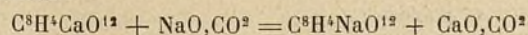
Si l'on fait agir à froid une solution sodique, par exemple du carbonate de soude, sur une matière tartreuse renfermant du bitartrate de potasse, du tartrate neutre de chaux et des matières inertes, il se produit les réactions suivantes :

Avec le bitartrate de potasse :

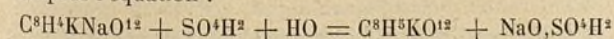


c'est-à-dire qu'il y a production de tartrate double de potasse et de soude avec effervescence d'acide carbonique.

Avec les tartrates de chaux, cette solution produira du tartrate de soude avec précipité insoluble de carbonate de chaux :

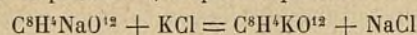


Si l'on fait agir, sur une solution concentrée de tartrate double de potasse et de soude, de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on reformera du bitartrate de potasse, d'après l'équation :



De même, le tartrate de soude peut être transformé

en tartrate de potasse par l'addition, dans la liqueur, de chlorure de potassium, d'après l'équation :



Dans ces deux cas, on obtient du sulfate de soude ou du chlorure de sodium, corps facilement solubles, de sorte qu'en lavant les précipités, on recueille du bitartrate, qui pourra titrer de 98 à 99 pour cent.

Le procédé consiste donc à extraire tous les bitartrates existant dans les lies, d'en extraire les tartrates de chaux en les transformant ensuite en tartrate de soude, puis en tartrate de potasse, par addition d'une quantité convenable de chlorure de potassium.

Ce résultat est obtenu en faisant macérer dans des cuiviers en bois, ou plutôt en verre, des lies, tartres, dans une solution concentrée de soude, pendant quatre ou cinq jours. On sépare ensuite, par filtration, les matières inertes et on obtient un soluté, fortement coloré en jaune, qu'il faut ensuite décolorer. On emploie les hypochlorites de potasse qui apportent par leur composition (KO,ClO) une certaine quantité de potasse et de chlore, et décolorent instantanément les liquides, en détruisant par oxydation la matière colorante en présence.

Ces liquides sont alors prêts à subir la transformation, ce qui se fera en ajoutant dans leur masse une certaine quantité d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On voit, dès lors, se produire un précipité blanc, cristallin, de bitartrate de potasse ; on laisse reposer la masse pendant douze heures environ pour que ce bitartrate soit complètement rassemblé au fond du bain ; après quoi, on procède au lavage du précipité avec de l'eau préalablement saturée de bitartrate.

306 930 — 8 janvier 1901. — **Frasch.** — Sel de nickel perfectionné et procédé pour le produire.

On fait absorber du gaz ammoniac par une solution de sel de nickel, tel que le sulfate ou le chlorure, jusqu'à ce que le nickel et les autres métaux (présents dans la solution et capables de se combiner avec l'ammoniaque) soient transformés en sels d'ammonium correspondants, en laissant un léger excédent d'ammoniaque. On peut également exposer un mélange de sels métalliques contenant du nickel (à l'état de dessiccation) à l'action de l'ammoniaque, ou du carbonate d'ammoniaque, jusqu'à ce que les sels soient convertis en sels d'ammonium ; ces derniers peuvent alors être dissous dans l'eau et, à cette solution de sels métalliques et d'ammonium, on ajoute du chlorure de sodium jusqu'à ce qu'un sel d'ammonium et de nickel, contenant approximativement six équivalents d'ammoniaque pour un de nickel se trouve précipité ; l'addition de chlorure de sodium est continuée jusqu'à ce que la précipitation cesse. Au lieu de chlorure de sodium, on peut employer du chlorure de potassium, ou tout autre sel qui déplace le sel de nickel et d'ammonium. Au lieu de traiter les sels métalliques, ou une solution de ces sels, avec du gaz ammoniac, on peut employer une solution ammoniacale ; dans ce cas, la solution de sel

métallique peut être saturée avec du chlorure de sodium ou un autre sel approprié, auquel on additionne une solution d'ammoniaque à 26° Baumé environ ; cette dernière solution peut être préalablement saturée de chlorure de sodium, ou d'un autre sel, en quantité suffisante pour précipiter le sel de nickel.

Pour mettre en pratique l'invention avec une solution consistant en chlorures de plusieurs métaux tels que, par exemple, les chlorures de fer, de cuivre, de cobalt et de nickel, on élimine d'abord le sel de fer en le précipitant avec du carbonate de calcium, après une oxydation préalable, si cela est nécessaire, ou par tout autre moyen bien connu, et on sépare le précipité par le filtrage ou de tout autre façon appropriée, après quoi on sature la solution restante avec de l'ammoniaque, jusqu'à ce que les sels métalliques soient convertis en sels d'ammonium ; ensuite, on ajoute du chlorure de sodium, ou une solution de ce chlorure, puis un sel d'ammonium et de nickel se sépare sous forme d'un précipité cristallin, de couleur pourpre ou violette.

On continue l'addition de chlorure de sodium jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le sel précipité de nickel et d'ammonium est séparé par le filtrage et lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium, contenant de l'ammoniaque libre, puis on le sèche à la manière usuelle.

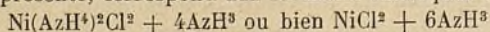
L'ammoniaque, contenue dans le résidu du filtrage, peut être recouvrée par la distillation, et le cuivre et le cobalt peuvent être extraits chimiquement, ou par d'autres moyens.

Ce sel peut être produit avec le chlorure ou le sulfate normal de nickel et d'ammonium, par l'addition d'ammoniaque et par la précipitation déjà décrite.

L'analyse démontre qu'il contient :

Nickel.....	24,7
Chlore.....	30,6
Ammonium combiné (AzH ³).....	14,7
Ammoniaque (libre ou combinée).....	26,5
Cobalt (impureté).....	0,05
Chlorure de sodium (impureté)...	1,81
Humidité (impureté).....	1,6
Total.....	99,96

Ce sel de nickel et d'ammonium, suivant la détermination présente, correspond aux formules chimiques :



Il est de couleur pourpre ou violette, cristallin, très hygroscopique et, s'il est précipité dans une solution de sel concentré, il forme une fine poudre de cristaux minuscules, tandis que, s'il est dissous jusqu'à saturation dans l'eau bouillante, il se forme, lors du refroidissement, de grands cristaux de forme quadrangulaire et de couleur bleu foncé ou saphir.

307 035 — 10 janvier 1901. — **Société National Package Company.** — Nouvelle composition fibreuse et son procédé de fabrication.

On éteint de la chaux vive, de préférence dans l'eau

chaude ; pendant que la chaux s'éteint, on y ajoute une matière grasse convenable, par exemple du suif, généralement dans la proportion de 200 gr. de suif pour 1 kg. de chaux vive.

La chaux et la matière grasse se combinent ; on égoutte et on dessèche par un moyen quelconque, puis on réduit en poudre fine et on mélange intimement avec un agglutinant fusible également réduit en poudre, par exemple la résine du commerce. On emploie parties égales de résine et du mélange de chaux et de matière grasse, mais ces proportions peuvent varier suivant la destination du produit.

Le mélange de résine pulvérisée et de la combinaison de chaux et de matière grasse est alors intimement mélangé avec une matière fibreuse finement divisée (papiers de rebut en masses fines et floconneuses, tiges de blé, bagasse, racines de palmier nain, etc. etc...). Quand on veut obtenir une substance plus ou moins incombustible, on peut faire usage de minéraux fibreux, tels que l'amiante ou le mica et, dans certains cas, on peut employer avec avantage un mélange de matières minérales et végétales.

La matière fibreuse, très divisée, est alors intimement mélangée avec la poudre ci-dessus décrite, composée de substance résineuse, de chaux et de matière grasse combinés ; on emploie de préférence parties égales, ou à peu près, de fibre et de mélange agglutinant avec la combinaison de chaux et de matière grasse. Ces ingrédients peuvent être convenablement mélangés dans un tonneau tournant.

Le mélange séché est alors comprimé, à l'aide d'une presse hydraulique, dans un moule ayant la forme de l'objet désiré. On peut mélanger à ces pâtes des colorants pour leur donner la couleur voulue.

Au lieu de suif, on peut employer n'importe quel autre produit à l'épreuve de l'eau, par exemple une graisse ou huile animale, de l'huile de lin ou de la paraffine.

307 133 — 15 janvier 1901. — **Alfred Kraus.** — Nouveau procédé pour la préparation du phosphore.

On transforme les matières premières, qui seront de préférence des phosphates naturels, en phosphures métalliques, tels que le phosphure de fer, puis on réduit ces phosphures métalliques par un agent réducteur, tel qu'un sulfure, le bisulfure de fer par exemple. Cette dernière réaction peut s'imprimer comme suit :

Phosphure de fer + bisulfure de fer = Protosulfure de fer + phosphore.

Pratiquement, la transformation des phosphates naturels en phosphure se fera en traitant dans un haut fourneau, ou tout autre four de pression convenable, un mélange de phosphates et de minerais de fer. C'est ainsi qu'en traitant un mélange de 100 parties de phosphate et de 100 parties de minerai, on élimine 66 parties d'eau, d'acide carbonique et d'oxygène qui passent à l'état

d'oxyde de carbone et autres matières volatiles, et l'on retire 60 à 61 parties de phosphore à peu près pur.

Si l'on traite ensuite le phosphore en le fondant dans un appareil approprié avec du bisulfure de fer (pyrite), par exemple, dans les proportions données exactement par les équivalents chimiques, on fait passer le fer à l'état de protosulfure. Ces sulfures, qui s'oxydent à l'air humide, sont ainsi convertis en sulfates ferreux qui constituent un sous-produit très important. Le phosphore se dégage entièrement à l'état de vapeur et peut être recueilli aisément dans un condensateur; les résidus sont tous liquides et peuvent être facilement recueillis ou évacués. L'on comprend que la matière traitée (phosphures métalliques) n'étant pas acide et n'étant pas d'autre part susceptible de donner lieu à d'abondants dégagements de gaz provenant de réactions secondaires, il devient possible d'employer des creusets, cornues ou autres appareils de fusion, de dimensions très considérables, pouvant recevoir d'énormes charges.

Ces appareils n'étant pas attaqués et n'accumulant pas de résidus solides qui obligent à les détruire, peuvent servir pour un grand nombre d'opérations. La chaleur s'y transmet facilement et la réaction s'y opère très régulièrement et avec plus de rapidité, toute la masse étant fluide. Il en résulte que l'opération ne dure que 2 ou 3 heures, au maximum.

On obtient par ce procédé un phosphore infiniment plus pur que par les procédés actuellement connus; on l'obtient plus rapidement et en plus grandes quantités tout en utilisant une matière première moins coûteuse.

307 186 — 17 janvier 1901. — **Société Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering.** — Procédé de fabrication des acides ortho-oxycarboliques.

Pour fabriquer de l'acide salicylique, on procède comme suit :

On mélange une solution aqueuse concentrée de 9,4 kg. de sulfite de sodium cristallisé avec 100 kg. de lessive de soude à 40 0/0. A ce mélange on ajoute, en agitant, 94 kg. de phénol (acide carbolique) et on évapore, toujours en agitant, de préférence dans un appareil d'évaporation dans le vide jusqu'à siccité complète. Ensuite, le mélange est transformé, de la manière connue, par l'admission de gaz carbonique, en salicylate de soude, dont on sépare, par le procédé ordinaire, l'acide salicylique que l'on purifie ensuite.

On agit de la même manière pour fabriquer les acides ortho et paracrésotique, les acides α et β -oxynaphtoïque, en employant des quantités convenables d'ortho et de paracrésol ou d' α et de β -naphtol, au lieu de phénol (acide carbolique).

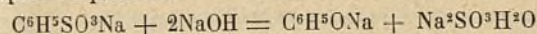
On peut aussi dissoudre, par exemple, 94 kg. de phénol ou 108 kg. d'ortho ou de paracrésol, ou 144 kg. d' α ou de β -naphtol, dans 100 kg. de lessive de soude à 40 0/0 et la quantité d'eau nécessaire, ajouter une solution de 9 à 10

grammes de sulfite de sodium cristallisé dans de l'eau et sécher le mélange.

Le mélange de phénol sodique et de sulfite de sodium peut aussi être fabriqué en mélangeant du phénolate de soude ou du crésolate de soude (ortho ou para) ou du naphtolate de sodium (α ou β) avec du sulfite de sodium débarrassé d'eau.

Au lieu des composés du sodium, on peut employer partout les quantités correspondantes de composés du potassium.

Au lieu de composer, pour obtenir, par exemple, de l'acide salicylique, un mélange de phénol alcalin et de sulfite alcalin, de la manière précédemment décrite, on a trouvé plus avantageux d'employer le mélange de phénol alcalin et de sulfite alcalin résultant de la fabrication synthétique du phénol, au moyen de l'alcali benzolsulfonique qui est fondu avec de l'alcali caustique. Pendant cette opération, la transformation s'effectue, en principe, d'après l'équation :



L'emploi d'un mélange de sulfite alcalin et de phénol alcalin a pour effet de réduire au minimum l'oxydation et la coloration du phénol sodique en facilitant ainsi d'une manière appréciable la purification des acides ortho-oxycarboniques et en augmentant le rendement. En employant la masse fondue constituée par les sels alcalins des hydrocarbures sulfurés aromatiques et de l'alcali caustique, on peut supprimer en outre la séparation et la purification du phénol en question, ce qui permet de réaliser une économie de matière et de travail. En outre, on économise l'alcali caustique qui, en général, s'emploie pour la fabrication du phénol alcalin à l'aide du phénol.

307 129 — 18 janvier 1901. — **John William Warren.** — Procédé pour clarifier les huiles d'hydrocarbures.

La magnésie, dans l'un quelconque de ses composés, se combine facilement au soufre contenu dans les huiles, et le meilleur réactif pour fournir la magnésie est la « terre de roche de Wyoming » qu'on trouve en grandes quantités dans l'état de Wyoming (Etats-Unis) et les régions adjacentes.

Elle contient :

Silice	63,25
Alumine	12,62
Oxydes de fer	3,75
Magnésie	3,975
Calcium	4,21
Soude	3,95
Potasse	1,00
Soufre	1,58
Eau	6,71

Cette argile contient cinq éléments qui ont une grande affinité bien connue pour le soufre; ce sont la silice, l'alumine, la magnésie, la soude et la potasse.

En pratique, on ajoute à l'huile à clarifier de l'argile de roche du Wyoming, à l'état de poudre, c'est-à-dire 1 livre d'argile à 50 gallons d'huile; ou bien, on ajoute du carbonate de magnésie et de l'argile de roche du Wyoming, en parties égales, suivant le degré de substances goudronneuses contenues dans l'huile. Lorsque la réaction est lente, on doit agiter par intervalles; lorsque la réaction chimique est complète, le résidu va au fond et l'huile peut être décantée avec ou sans filtration, pour être lavée à l'eau.

Ordinairement, l'argile de roche du Wyoming suffit, sans addition de carbonate de magnésie, ce dernier n'étant employé que si le soufre et les substances goudronneuses se trouvent dans l'huile en très fortes quantités.

Le procédé s'applique aux huiles préalablement distillées; mais il en est d'autres, particulièrement le « *Ohio Shunk Oil* » qu'on employait jusqu'à présent comme combustible, et qui, après le traitement ordinaire, contiennent encore de fortes quantités de soufre.

Pour ces huiles, il faut modifier le procédé de la façon suivante: pour dissoudre le soufre dans l'huile, on emploie une solution d'acétate de plomb, en proportion d'une once d'acétate pour environ dix onces d'eau; on ajoute à peu près 1 partie de cette solution à 16 parties d'huile distillée, ce qui dissout le soufre; celui-ci, ainsi libéré, forme une masse noire allant au fond.

A l'huile distillée ainsi traitée, on ajoute de l'argile de roche du Wyoming, à l'état de terre, c'est-à-dire une livre d'argile pour 50 gallons d'huile distillée. L'argile absorbera l'eau et l'acétate composant la solution employée.

On décante l'huile distillée, on la traite par l'acide sulfurique, la potasse caustique et l'argile de roche du Wyoming, ainsi qu'il suit: on ajoute d'abord à l'huile décantée de l'acide sulfurique du commerce, en proportion d'une partie d'acide pour dix parties d'huile, ce qui absorbe la paraffine et enlève la couleur. Ensuite, on ajoute l'argile du Wyoming, à l'état naturel, en proportion d'une livre d'argile pour 50 gallons d'huile, ce qui neutralise l'acide sulfurique. On décante ensuite et on ajoute la potasse caustique (environ 6 onces de potasse pour 50 gallons d'huile distillée).

On abandonne l'eau distillée et la potasse jusqu'à ce que l'huile résiste à l'essai du docteur. Le docteur est une solution de potasse, d'eau et de litharge qui donne à l'huile distillée une couleur de plomb quand il y reste un excès de soufre.

307 242 - 19 janvier 1901. — **Goldsmith et la Société The British Xylonite.** — Perfectionnements dans la fabrication du celluloid.

Les inventeurs proposent de remplacer le camphre, entièrement ou en partie, par les produits obtenus par l'action du gaz acide chlorhydrique et de l'acide acétique sur la glycérine, ces produits consistant principalement

en acétochlorhydrines, telles que les acétodichlorhydrines, les diacétochlorhydrines et les monacétomonochlorhydrines.

Les proportions relatives de gaz acide chlorhydrique, d'acide chlorhydrique et de glycérine nécessaires pour les acétodichlorhydrines sont 73-60 et 92; pour les diacétochlorhydrines 36,5-120 et 92; pour les monacétomonochlorhydrines 36,5-60 et 92. Il est naturellement évident qu'en travaillant avec l'une quelconque de ces proportions, les produits obtenus peuvent ne pas consister exclusivement en acétodichlorhydrines, diacétochlorhydrines ou monacétomonochlorhydrines, mais en un mélange de celles-ci.

Ces produits, ainsi obtenus, après distillation à l'air ou à une pression réduite, sont prêts pour l'usage, comme dissolvant dans la fabrication du celluloid. Si cela était nécessaire, les produits pourraient être redistillés, ou neutralisés et décolorés, avant d'être employés dans la fabrication du celluloid.

Bien que les dissolvants mentionnés ci-dessus soient plus coûteux à se procurer à présent qu'une quantité égale de camphre, cette dépense est compensée par le fait que ces dissolvants étant moins volatils que le camphre, il en faut une quantité beaucoup plus petite pour la fabrication d'un celluloid ressemblant au celluloid commercial ordinaire; de plus, ils donnent des propriétés transparentes et élastiques au celluloid, propriétés qu'on ne peut obtenir avec du camphre seul.

307 467 - 25 janvier 1901. — **Fritz Ullmann.** — Procédé de production de dérivés biphényles.

Quelques exemples feront mieux apprécier le nouveau procédé:

I. — On diazote, d'après le procédé déjà connu, 14 parties d'orthonitraniline avec 60 parties d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,17) et 7 parties de nitrite de sodium, et l'on ajoute à la solution diazoïque, refroidie à zéro et bien diluée, une solution refroidie de 12 parties de cuprochlorure dans 40 parties d'acide chlorhydrique concentré. Il se dégage de l'azote; la liqueur se trouble et sépare, après quelque temps, un précipité cristallin brun-jaunâtre.

On éloigne les faibles quantités d'o-nitrochlorobenzine formées pendant la réaction, comme produit intermédiaire, par la distillation avec la vapeur d'eau; on filtre le résidu. On presse et on sèche. Le produit de la réaction est purifié par la recristallisation dans l'alcool chaud. Il est fusible à 124° et présente toutes les propriétés indiquées par Tauber pour la o-o-dinitrobiphényle.

II. — Si, dans l'exemple précédent, on substitue à l'orthonitraniline la m-nitro-p-toluidine, en quantité correspondante (point de fusion 114°), on arrive à la 6-6'-diméthyl-4-4' ditolyle.

Ce produit forme de petits cristaux d'un brun-jaunâtre, brillants, fusibles à 139°, peu solubles dans l'alcool,

facilement solubles dans l'acide acétique glacial bouillant, ou dans le benzène.

III. — La 6-6'-dinitro-4-4'-dichlorobiphényle est obtenue d'une manière tout à fait analogue en partant de la p-chloro o-nitraniline (point de fusion 115°). Ce produit cristallise en aiguilles d'un brun-jaunâtre, fusibles à 136°, peu solubles dans l'alcool, facilement solubles dans l'acide acétique glacial bouillant.

IV. — La 6-6'-dinitro-3-3'-dichlorobiphényle, composé isomérique au produit décrit dans l'exemple précédent, peut être préparée, d'une manière analogue, en partant de la m-chloro o-nitraniline (point de fusion 123°). Elle cristallise en aiguilles d'un brun-jaunâtre, fusibles à 170°, facilement solubles dans l'acide acétique glacial, peu solubles dans l'alcool.

V. — On prépare le produit diazoïque en partant de 20 parties du sel ammoniac de l'acide nitraniline-sulfonique : $\text{AzH}_2, \text{AzO}_2, \text{SO}_3\text{H}-1-2-4$. On fait couler la solution ainsi obtenue dans une solution bien refroidie de 12 parties de cuprochlorure dans 40 parties d'acide chlorhydrique concentré. Il se dégage de l'azote et il se forme une solution brune. On dilue avec de l'eau, on filtre pour éloigner les petites quantités de cuprochlorure non décomposé et on éloigne le cuivre par précipitation avec de l'hydrogène sulfuré. Pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique, on fait évaporer à sec et l'on obtient alors le produit de la réaction sous la forme d'une masse brune. Le sel de potasse de l'acide 6-6'-dinitrobiphényle-4-4'-sulfonique, ainsi obtenu, est aisément soluble dans l'eau chaude, en formant une solution d'un brun-jaunâtre. De cette solution, il se sépare, après réfrigération, sous la forme de petites feuilles jaunes, peu solubles dans l'alcool bouillant.

307 444 — 24 janvier 1901. — **Société Fabrica Bresciana di armi. — Corps explosif comprimé, destiné à être employé dans les canons atmosphériques dits « canons paragrèle ».**

Le corps explosif est comprimé et formé de deux enveloppes :

L'enveloppe extérieure du corps explosif se compose de salpêtre (nitrate de potassium ou de sodium), de soufre et de charbon, c'est-à-dire des éléments constitutifs qui sont employés pour la fabrication de la poudre à canon ; la proportion du mélange diffère toutefois, en raison du but particulier que l'on a en vue, très notablement de celle de la poudre à canon ou autre.

En réalité, comme contenu en salpêtre, on peut descendre jusqu'à 50 parties d'un mélange composé de 100 parties) tandis que le contenu en soufre et en charbon peut être pris à peu près deux fois aussi grand que dans la poudre à canon. Pour la fabrication de cette enveloppe extérieure, le mélange est grossièrement broyé ; puis, au moyen d'une matière agglutinante, transformé en une masse plastique, divisé et finalement moulé en pièces de formes appropriées, puis estampé en douilles creuses,

travail pour lequel on se sert avantageusement d'un poinçon à mandrin, façonné en forme de cône, afin d'obtenir ainsi l'évidement pour le noyau.

Le noyau, constituant la charge intérieure, est composé d'un mélange très finement moulu de salpêtre, de soufre et de charbon (poudre) avec un sel riche en oxygène, de préférence un nitrate, par exemple du nitrate de baryum, du nitrate de bore et une combinaison nitrée, c'est-à-dire un corps nitré (contenant également de l'oxygène), par exemple de nitrocellulose. Une proportion de mélange avantageuse est, par exemple : 10 parties de poudre, 2 parties de nitrate et une partie de nitrocellulose ; il y a lieu toutefois, pour le dosage, de prendre en considération la force de l'enveloppe extérieure, ou aussi l'action, que l'on a en vue, du corps explosif.

Les éléments isolés de ce mélange sont également, au moyen d'une matière agglutinante, transformés en une masse plastique, façonnés en barres et divisés ; un petit bâton, à peu près de la longueur du doigt, est introduit comme noyau dans l'évidement de l'enveloppe à laquelle il se colle fortement ; à l'aide d'un poinçon conique on ferme finalement la cavité qui est destinée à favoriser l'inflammation, par exemple au moyen d'une capsule fulminante.

Comme le contenu de la cartouche est bien à l'abri des influences extérieures, ce corps explosif comprimé est insensible aux secousses et au choc ; son hygroscopicité n'est pas plus grande que celle de la poudre à canon, de la poudre brisante ou de la poudre de mine.

307 624 — 29 janvier 1901. — **Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la production d'acide sulfurique anhydre, d'après le procédé de contact.**

Il faut que le phénomène catalytique ait lieu dans la chambre de contact ; d'abord à une température élevée, puis à une température basse. Dans la première zone de réaction, la température est maintenue si élevée qu'une grande partie de SO_2 est oxydée en SO_3 par suite de la grande vitesse de réaction ; on refroidit ensuite les gaz de réaction à environ 400° C. et, à cette température basse, on les laisse franchir une seconde zone de contact où le reste du SO_2 est oxydé ; vu les petites quantités de SO_2 restant, la vitesse de réaction suffit à cette basse température.

On peut intercaler devant le seul contact, employé jusqu'ici, un second plus petit ; alors, on fait passer les gaz de réaction par ce dernier, par exemple à 330° C. La vitesse de réaction est ici si grande qu'une partie considérable de SO_2 est oxydée rapidement en SO_3 . Admettons qu'environ 75 pour cent du SO_2 soient convertis en SO_3 . Alors, les gaz sortant de cette chambre de contact et qui contiennent environ 25 pour cent de SO_2 sont refroidis à environ 430° C., ou indirectement par un serpentín extérieur, ou à l'intérieur par un mélange direct des gaz de réaction chauds avec des gaz froids qui n'influencent pas

le procédé de réaction; on fait passer ensuite les gaz ainsi refroidis par une seconde chambre de contact, à cette température: le reste de SO^2 est oxydé.

L'effet, bien entendu, serait le même (ce n'est qu'une complication d'appareil) si l'on intercalait successivement, au lieu de deux, trois ou plusieurs chambres de contact avec des températures diminuantes, de sorte que les gaz seraient catalysés au premier contact, à environ 530°C . et, au dernier, à environ 430°C .

Une seconde méthode technique fort pratique est d'élargir la chambre de contact et de refroidir peu à peu les gaz qui rentrent à environ 530°C ., à environ 430°C ., en sortant. Dans ce cas, on peut aussi employer une des deux méthodes de refroidissement sus-mentionnées; l'effet est le même, et ce n'est qu'une complication si l'on se sert de deux ou de plusieurs contacts élargis. La vitesse à laquelle les gaz traversent la chambre ou les chambres de contact dans l'exemple qui précède est supérieure à celle des méthodes employées jusqu'ici. On convertit donc, dans le même laps de temps et avec la même quantité de contact, une quantité multiple de gaz.

Voici les meilleures substances catalytiques à employer:

- 1° Les métaux du groupe platine;
- 2° Les oxydes et les sulfates de Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Ur, Cu;
- 3° Les combinaisons d'oxygène de Al, Be, Zr, Ce, Di, La, Th, Ti, Si et de presque tous les métaux rares;
- 4° Les mélanges du n° 1 avec une ou plusieurs substances mentionnées sous les numéros 2 et 3;
- 5° Les mélanges de deux ou de plusieurs substances mentionnées sous les numéros 2 et 3.

207 631 — 30 janvier. — **Raymond Vidal.** — Nouvelle méthode d'oxydation d'amines aromatiques, en vue d'obtenir des dérivés amidohydroxylés.

On fait un mélange pâteux de sulfate d'aniline et d'acide sulfurique concentré, (2 parties de sulfate d'aniline pour 3 parties d'acide à 66°Bé); dans ce mélange, on projette, en agitant, du bichromate de potasse finement pulvérisé jusqu'à coloration bleue intense. La masse s'échauffe sous l'influence de la réaction et devient fluide. A ce moment, l'aniline est transformée en paramidophénol, qui cristallise à l'état de sulfate par refroidissement.

Dans l'exemple précédent, on peut remplacer l'aniline par l'orthotoluidine, la métatoluidine, l' α -naphtylamine ou d'autres amines aromatiques ayant une position *para* libre vis-à-vis de la fonction amine.

Au lieu des agents d'oxydation sus-indiqués, on peut faire intervenir un courant électrique positif sur le mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'aniline. Il est probable que, dans ce cas, il se forme d'abord de l'acide persulfurique, qui intervient ensuite en oxydant l'aniline.

On emploie des électrodes en platine: l'électrode posi-

tive plonge dans le mélange de sulfate d'aniline et d'acide sulfurique (il est bon d'agiter ce mélange); l'électrode négative plonge dans l'acide sulfurique concentré. On emploie, comme cuve électrolytique, une cuve en grès, ou un bac plombé, ou tout autre récipient inattaquable par l'acide sulfurique concentré, contenant un ou plusieurs vases en terre poreuse, dans lequel ou lesquels arrive le courant négatif. Ces vases peuvent être disposés circulairement dans la cuve en grès et communiquer ou ne pas communiquer entre eux; mais, ils doivent laisser un espace libre, qui contiendra le mélange générateur de paramidophénol.

On peut utiliser le courant négatif pour obtenir de l'aniline. On ajoute de la nitrobenzine à l'acide sulfurique concentré dans le ou les vases poreux.

Sous l'influence du courant positif, le mélange pâteux de sulfate d'aniline et d'acide sulfurique se liquéfie et se colore en bleu intense en s'échauffant. Quand on juge la réaction terminée, on transvase la solution sulfurique de paramidophénol dans un autre récipient: le sulfate de paramidophénol cristallise par refroidissement; il est séparé mécaniquement de la liqueur sulfurique, qui rentre dans la fabrication.

L'influence du milieu sulfurique limite l'oxydation de l'aniline au paramidophénol. En effet, si, à une solution sulfurique d'aniline préalablement oxydée et contenant un excès d'oxydant on ajoute progressivement de l'eau, on remarque d'abord la formation de paramidoxiphénylamine formée par condensation du paramidophénol et de l'aniline, et ensuite la formation du noir d'aniline, ce qui établit nettement l'origine diphenylamine de ce dernier.

307 841 — 5 février 1901. — **Trupp.** — Perfectionnements aux appareils pour liquéfier l'air et pour en séparer l'oxygène.

Voici les revendications de ce brevet:

1° Dans les appareils à liquéfier l'air, dans lesquels on laisse détendre de l'air comprimé, après refroidissement dans un échangeur de températures, à travers une soupape, un orifice, une machine ou une turbine, l'adjonction d'une turbine auxiliaire actionnée par de l'air comprimé et destinée à produire une quantité supplémentaire d'air froid, dans le but de refroidir l'air comprimé qui se détend à travers la soupape, l'orifice, la machine ou la turbine.

2° Dans les appareils à liquéfier l'air, dans lesquels on laisse détendre de l'air comprimé, après refroidissement dans un échangeur de température, à travers une soupape, un orifice, une machine ou une turbine, les moyens décrits pour refouler une partie de l'air produit dans un tuyau ou dans un réservoir placé à l'extrémité froide de l'échangeur de températures, de manière à le mélanger avec l'air comprimé et à refroidir en même temps cet air comprimé allant à la soupape, à l'orifice, à la machine ou à la turbine.

3° Dans les appareils à liquéfier l'air, dans lesquels on laisse détendre de l'air comprimé, après refroidissement dans un échangeur de températures, à travers une soupape, un orifice, une machine ou une turbine, l'adjonction d'une turbine auxiliaire actionnée par de l'air comprimé et destinée à produire une quantité supplémentaire d'air gazeux froid, dans le but de refroidir l'air comprimé passant par ladite soupape, l'orifice, la machine ou la turbine, et de moyens pour refouler une partie de l'air liquéfié ainsi produit, dans un tuyau ou dans un réservoir placé à l'extrémité froide de l'échangeur de températures, de manière à le mélanger avec l'air comprimé et à refroidir en même temps cet air comprimé allant à la soupape, à l'orifice, à la machine ou à la turbine.

4° Dans un appareil pour séparer l'oxygène de l'air, la combinaison de moyens pour liquéfier l'air avec des moyens pour faire passer un courant d'air gazeux froid au travers de l'air liquéfié, de manière à produire l'évaporation de l'azote de ce liquide et à condenser ou liquéfier l'oxygène contenu dans le courant d'air.

5° Dans un appareil pour séparer l'oxygène de l'air, la combinaison de moyens pour liquéfier l'air, de moyens pour faire passer un courant d'air gazeux froid au travers de l'air liquéfié, de manière à produire l'évaporation de l'azote de ce liquide et à condenser ou liquéfier l'oxygène contenu dans le courant d'air, avec des moyens pour refouler l'oxygène liquide à haute pression dans un serpentin d'évaporation placé dans l'échangeur de températures, de manière à aider au refroidissement des courants d'air frais alimentant la machine, et enfin avec une turbine dans laquelle on laisse détendre de l'oxygène évaporé de manière à faire baisser sa température, cet abaissement de température étant ensuite utilisé pour aider au refroidissement des courants d'air frais alimentant la machine, par le passage de l'oxygène détendu à travers un autre serpentin placé dans l'échangeur.

6° Un appareil pour liquéfier l'air et pour en séparer l'oxygène, consistant dans la combinaison, avec des moyens pour comprimer fortement l'air, le refroidir dans un échangeur de températures et le laisser se détendre à travers une soupape, un orifice ou dans une machine ou dans une turbine, d'une turbine auxiliaire actionnée par de l'air comprimé et destinée à produire une quantité supplémentaire d'air gazeux froid destiné à refroidir l'air comprimé se rendant à la soupape, à l'orifice, à la machine, ou à la turbine, de moyens, pour refouler une partie de l'air liquide obtenu dans un tuyau ou dans un réservoir placé près de l'extrémité froide de l'échangeur, de manière à ce qu'il se mélange avec et qu'il refroidisse l'air comprimé allant à la soupape, à l'orifice, à la machine ou à la turbine, de moyens pour faire passer un courant d'air froid, à l'état gazeux, à travers l'air liquide, de manière à produire l'évaporation de l'azote du liquide et la condensation de l'oxygène du courant d'air, de moyens pour envoyer, sous une forte

pression, l'oxygène liquéfié dans un serpentin d'évaporation placé dans l'échangeur, de manière à aider au refroidissement des courants d'air froid, et enfin d'une turbine dans laquelle on le laisse se détendre, de manière à faire baisser sa température, cet abaissement de température étant ensuite utilisé pour aider au refroidissement des courants d'air frais alimentant la machine, par le passage de l'oxygène détendu à travers un autre serpentin placé dans l'échangeur.

307 918 — 1^{er} février 1901. — **Bernadou.** — **Nouveau colloïde et son procédé de fabrication.**

Si on plonge dans de l'éther éthylique de la nitrocellulose insoluble [c'est-à-dire insoluble, à des températures atmosphériques ordinaires, dans un mélange de deux parties en poids d'éther éthylique et d'une partie en poids d'alcool éthylique, et possédant un volume d'oxygène supérieur à celui correspondant à la formule $C^{12}H^{15}O^5$ (AzO^3)⁵ et qu'on l'expose à une très basse température, inférieure au degré de congélation de l'alcool éthylique à 95 0/0 en volume absolu, cette nitrocellulose formera une solution ou une gelée avec l'éther et donnera comme résultat un colloïde.

Une fois à l'état de solution ou de gelée, la nitrocellulose insoluble ne peut reprendre son état primitif, mais constitue un corps qui peut être employé, après dessiccation, comme une poudre ou comme agent de cimentation, ou agglutinant, dans la fabrication de poudre contenant d'autres ingrédients.

Après sa conversion en colloïde, la nitrocellulose doit être soumise à la dessiccation avant de pouvoir être utilisée comme poudre sans fumée. Le mot séché ou desséché a une signification relative pour les marchands de poudre, attendu que l'expérience a démontré qu'il est impossible de se débarrasser de toutes les traces de dissolvant, même après de longues périodes d'exposition à une température élevée.

Les colloïdes, obtenus avec l'alcool et l'éther, sont plus difficiles à sécher qu'un colloïde obtenu avec l'éther, et cela en vertu de la présence de l'alcool qui est par lui-même moins volatil que l'éther et qui peut contenir, et qui contient toujours jusqu'à 7 0,0 d'eau. Un colloïde desséché, obtenu avec de l'alcool éthylique, contient, comme résidu, de l'éther, de l'alcool et de l'eau, tandis qu'un colloïde desséché, obtenu avec l'éther, ne renferme comme résidu que de l'éther seulement; mais, comme l'éther est plus volatil que l'alcool ou l'eau, on peut sécher un colloïde, obtenu avec l'éther, plus complètement qu'un colloïde obtenu avec l'alcool et l'éther.

La nitrocellulose, mentionnée comme limite inférieure des nitrocelluloses insolubles $C^{12}H^{15}O^5(AzO^3)^5$, est le pentanitrate de cellulose de Eder.

307 881 — 5 février 1901. — **Michel.** — **Procédé de caoutchoutage des tissus.**

On emploie deux dissolutions différentes de caoutchouc :

La dissolution que l'on applique en premier lieu sur le tissu est très fluide; elle sert à imprégner le tissu et, par conséquent, à ouvrir ses fibres.

La seconde solution, que l'on applique ensuite, est plus épaisse et son adhérence au tissu est parfaite en raison de la préparation du tissu avec la première solution plus fluide; on fait ensuite passer le tissu ainsi traité entre des cylindres convenables afin de lui faire subir une sorte de gaufrage et pour pétrir les fibres textiles avec la dissolution de caoutchouc, ce qui rend parfaitement intime l'adhérence de celle-ci avec les fibres.

Le tissu est alors soumis à la vulcanisation. Cette opération s'accomplit en deux phases: en premier lieu, la température est portée à 276° C, ce qui permet à la dissolution de caoutchouc de pénétrer plus avant dans l'épaisseur du tissu; puis on élève la température à 280° C pour achever la vulcanisation.

Le tissu ainsi caoutchouté et vulcanisé est enduit, sur sa face caoutchoutée, d'un vernis souple convenable; puis, on le fait passer entre des cylindres chauffés environ à 70 ou 80° C; la surface de ces cylindres est établie convenablement en vue d'opérer un gaufrage du tissu; ce passage entre des cylindres donne au tissu une plus grande souplesse, et il prend un aspect analogue à celui du cuir.

Enfin, le tissu peut être peigné sur sa face non préparée en le faisant passer sur des cylindres recouverts de caoutchouc grenu.

- 306 806 — 3 janvier 1901. — Zimmerli. — Nouveau liquide perfectionné pour la lessive des vêtements et du linge.
- 306 892 — 7 janvier 1901. — Société The National Electrolytic Company. — Procédé et appareils perfectionnés pour l'électrolyse.
- 306 920 — 8 janvier 1901. — Diesler. — Nouveau procédé de fusion et de réduction avec production de gaz simultanée.
- 306 927 — 8 janvier 1901. — Bake. — Procédé de production d'un composé de plomb oxydé.
- 326 984 — 9 janvier 1901. — Raison commerciale C. F. Boehringer et Sohne. — Procédé de préparation de la xanthine.
- 306 876 — 5 janvier 1901. — Société Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production d'un colorant noir pour coton.
- 306 989 — 9 janvier 1901. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes contenant du soufre.
- 306 865 — 5 janvier 1901. — Herles. — Presse à jus et à bouillie.
- 306 993 — 14 janvier 1901. — Meura. — Nouveau dispositif d'ensemble d'appareils appliqué à la brasserie pour la fabrication rapide de la bière.
- 306 801 — 3 janvier 1901. — Durand. — Procédé de tannage.

- 306 959 — 8 janvier 1901. — Printz. — Perfectionnements dans les machines à harder le cuir.
- 307 026 — 10 janvier 1901. — Parietti. — Perfectionnements aux appareils et aux procédés pour la production des alcalis caustiques, du chlore et de l'hydrogène à l'aide de l'électrolyse.
- 307 047 — 11 janvier 1901. — Wolfenstein. — Procédé de fabrication de peroxydes.
- 307 074 — 12 janvier 1901. — Germot et Fiévet. — Procédé et appareil pour la transformation directe des sulfures métalliques en sulfates.
- 307 109 — 14 janvier 1901. — Delsemme. — Procédé perfectionné de fabrication du gaz acide carbonique destiné à être liquéfié.
- 307 136 — 15 janvier 1901. — Meyer. — Appareil pour la distillation sèche de pyroacétate de chaux, etc., ne nécessitant pas l'emploi d'agitateurs.
- 290 101 — 15 janvier 1901. — Magnier et Brangier. — Certificat d'addition au brevet pris, le 20 juin 1899, pour procédé de transformation du bois et des analogues: paille, ligneux, sciure de bois, etc... en dextrine, glucose, alcool.
- 304 807 — 12 janvier 1901. — Ostrejko. — Certificat d'addition au brevet pris, le 24 octobre 1900, pour nouveau procédé pour la fabrication du charbon à grand pouvoir décolorant.
- 307 087 — 12 janvier 1901. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication d'une matière colorante de la 4-5-dinitronaphtaline.
- 307 104 — 14 janvier 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants de la série de l'anthracène.
- 307 108 — 14 janvier 1901. — Kehrmann. — Procédé de préparation de colorants de la série de la thiazine et de matières intermédiaires pour la préparation de ces colorants.
- 307 205 — 18 janvier 1901. — Erdmann. — Procédé de production de l'indigo.
- 292 400 — 12 janvier 1901. — Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St Denis. — Certificat d'addition au brevet pris, le 8 septembre 1899, pour nouvelles matières colorantes substantives mortes.

AVIS

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

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & Co.