

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electrochimie.



HEMEROTECA
MUNICIPAL
MADRID

N° 146

TOME XIII

FÉVRIER 1902

LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

(Procédés primitifs et chambres de plomb)

Par L. PIERRON

Pour qu'une fabrication quelconque ait de l'avenir et soit à même d'acquiescer une grande importance industrielle elle doit satisfaire à diverses conditions économiques concernant l'approvisionnement en matière première, l'ampleur de la vente et le mode de préparation ; or, peu de produits se présentent d'une manière aussi favorable que l'acide sulfurique puisque le soufre et le minerai existent en énormes quantités, que les débouchés augmentent de jour en jour et qu'enfin les procédés de fabrication se perfectionnent avec une très grande rapidité.

La mise au point industrielle des « procédés de contact » annoncée tout dernièrement, qui va permettre d'abaisser dans une notable proportion les frais d'installation des usines ainsi que le prix de revient de l'acide, les signalant à l'attention générale, nous nous proposons d'exposer dans un prochain article l'histoire de leur développement depuis le premier essai jusqu'à nos jours, mais afin de fournir des éléments de comparaison et permettre de se rendre compte des progrès réalisés dans l'industrie de l'acide sulfurique, nous

allons passer en revue les méthodes de fabrication anciennes et modernes.

Anciennes méthodes de fabrication

Comme on le sait l'acide sulfurique résulte de la combinaison de l'acide sulfureux SO_2 avec l'oxygène O et il en existe plusieurs variétés différant entre elles par la quantité d'eau contenue et possédant des propriétés chimiques très différentes.

L'anhydride sulfurique, SO_3 comme son nom l'indique est sans eau.

L'acide monohydraté SO_3H_2 résulte de l'union d'une molécule SO_3 avec une molécule H_2O .

Les autres acides contenant 2, 3, et plus, de molécules d'eau combinées à SO_3 n'ont pas reçu de noms spéciaux.

Au point de vue industriel la classification est toute autre et on consomme :

1° Les *acides fumants* (ainsi nommés parce qu'ils dégagent à l'air des fumées blanches) mélanges d'anhydride SO_3 et d'acide monohydraté désignés d'après leur teneur en SO_3 à l'exception de celui dit de Nordhausen (40 0/0 SO_3 et 60 0/0 SO_3H_2).

2° L'acide dilué (acide faible ou acide des chambres), marquant 50 à 52 degrés à l'aréomètre Baumé.

3° Les *acides concentrés*, obtenus en évaporant

une partie de l'eau contenue dans le précédent et dont les principaux sont :

L'acide 60 ;

L'acide 66 (qui en réalité ne marque guère que 65°5 à l'aréomètre.

1° Acide fumant

Le plus anciennement connu de tous les acides dit « de Nordhausen » dont le mode de préparation (calcination de la couperose ou du sulfate de fer) a déjà été exposé au xve siècle par le moine Basile Valentin.

Jusqu'à l'apparition des procédés de contact ce *modus operandi* a été le seul employé et tous les ouvrages donnent la description de sa fabrication en Bohême dans les fours à galère,

2° Acide dilué

Au commencement du xvii^e siècle (1613). Angelus Sala avait reconnu qu'en brûlant du soufre dans des vases humides il se forme de l'acide sulfurique, et son procédé fut bientôt appliqué dans les pharmacies.

Le premier perfectionnement y fut apporté (1666) par Le Fèvre et de Lemery qui facilitèrent la combustion du soufre en l'additionnant de salpêtre, il permit de fabriquer des quantités déjà importante.

Préparation dans le verre. — La première installation véritablement industrielle fut établie par Ward à Richmond près de Londres vers 1740.

Des ballons en verre de grande capacité (atteignant parfois 300 litres) contenant un peu d'eau étaient placés sur deux rangs dans un bain de sable de manière à ce que leurs cols fussent couchés horizontalement ; dans chaque col était disposée une brique sur laquelle on plaçait une cuiller de fer rouge, puis, après remplissage de cette cuiller avec le mélange soufre salpêtre, on bouchait au moyen d'un tampon en bois.

Les vapeurs dégagées une fois dissoutes dans l'eau on recommençait cette opération jusqu'à ce que l'acide ait une concentration suffisante.

Ce procédé quoique coûteux à cause des frais de main-d'œuvre, de la consommation en nitrate et de la casse fit tomber le prix de l'acide de 32 fr. 70 à 6 fr. 20 le kilog.

Chambres de plomb. — En 1746, Roebuck et Garbett installèrent à Birmingham et à Prestons en Ecosse, des usines dans lesquelles le plomb remplaçait le verre, amélioration notable

puisque les quantités produites pouvaient être beaucoup plus considérables tandis que la dépense pour l'entretien et l'usure des appareils se trouvait considérablement réduite.

Tout d'abord le soufre mélangé de 1/5 à 1/8 de son poids de salpêtre, était placé dans ces récipients rangés sur un chariot que l'on entrainait (après allumage) dans la chambre ; mais le chariot s'usant rapidement on effectua la combustion dans un foyer établi sur le sol même, à l'intérieur des chambres.

Avec ces nouveaux dispositifs le prix de l'acide put être notablement abaissé (0 40 fr. à 0 fr. 50 le kilog).

C'est en 1766 que Holker monta en France à Rouen la première chambre de plomb. Depuis cette époque le procédé a été l'objet de nombreuses améliorations qui l'ont amené à l'état actuel et nous allons citer en suivant l'ordre chronologique les principales étapes parcourues laissant de côté les différents modes de production chimiques ou électrolytiques proposés (bien que plusieurs soient fort intéressants) mais dont l'application n'a pu devenir industrielle par suite des difficultés rencontrées dans leur mise en pratique.

1774. La Folie préconise l'introduction de vapeur d'eau dans les chambres pendant la combustion du soufre.

1793. Clément Desormes montre que le salpêtre ne jouait qu'un rôle d'intermédiaire pour la fixation de l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux.

1807. Longchamp imagine de remplacer le salpêtre par le nitrate de soude.

1810. Holker (petit-fils du précédent) après de longs essais sur la combustion continue, en fait l'application dans une fabrique établie à Rouen par la société Holker, Jacquemart et d'Arcet.

1813. Il constitue avec Chaptal et d'Arcet une société qui éleva aux Thermes et à la Folie près Nanterre de nouvelles usines marchant par son procédé (1).

(1) Le secret sur les procédés de fabrication devait toutefois être rigoureusement gardé car les documents publiés à ce sujet sont absolument contradictoires.

Payen (*Traité de Chimie industrielle*, 1849) prétend que déjà en 1774 les fabricants d'indienne de Rouen opéraient la combustion continue du mélange de soufre et de salpêtre sous l'influence d'un courant d'air qui entraînait les vapeurs dans la chambre de plomb et refoulait au dehors à l'autre extrémité de la chambre les gaz non condensés.

D'autre part Chaptal, dans sa *Chimie appliquée aux arts* (1830), indique comme un notable perfectionnement la construction de fourneaux en dehors des chambres, d'où il

A cette époque les chambres de plomb atteignaient déjà une grandeur respectable car Chaptal conseille (*Chimie appliquée aux arts*) l'emploi de chambres ayant 20 à 25 pieds (7 à 8 mètres) de côté et 15 pieds (5 mètres 25) de haut. Lui-même dans le même ouvrage donne une description de la sienne :

« J'ai moi-même construit avec soin un chambre de 80 pieds (26 à 27 mètres) de long, sur 40 (13 à 14 mètres) de large et 50 (16 à 17 mètres) de haut. J'en ai revêtu les parois d'une couche de plâtre sur laquelle j'ai appliqué plusieurs couches d'un enduit bouillant, formé par un mélange à parties égales de térébenthine, de résine et de cire jaune.

« J'ai brûlé dans cette chambre pendant 18 mois sans interruption, mais le toit de cet énorme édifice ayant croulé subitement, je n'eus pas le courage de rétablir un appareil qui m'avait coûté six mois d'un travail opiniâtre et qui avait considérablement altéré ma santé ».

En 1827 (d'après Kopp), Gay-Lussac diminue considérablement la consommation de nitrate en établissant à Chauny le premier appareil de condensation de produits nitreux.

1834. Les premières grandes chambres communicantes sont créées à Rouen.

1833. A la suite du monopole du commerce du soufre, la maison Perret entreprit le grillage de la pyrite dont l'emploi ne tarda pas à se généraliser.

Enfin en 1859, Glover établit à Washington (comté de Durham) une tour permettant la récupération des produits nitreux et la concentration de l'acide.

3° Acides concentrés

L'acide obtenu dans les ballons en verre de Ward ou dans les chambres de plomb ne marquant que 40 à 50°. Baumé devait pour pouvoir servir à nombre d'usages industriels subir une concentration. Elle s'effectuait au début dans des cornues en verre chauffées au bain de sable mais dans l'usine Chaptal on portait « l'eau des chambres » à 60° dans des chaudières de plomb puis on amenait jusqu'à 66 dans des cornues de grès exposées dans des galères à l'action directe du feu.

transmettait dans l'intérieur au moyen de cheminées terminant le fourneau les vapeurs résultant de la combustion du mélange soufre-salpêtre.

Depuis 1820 on a fait usage pour cette dernière opération d'appareils en platine, qui n'étant ni fragiles, ni attaqués notablement et nécessitant moins de charbon sont d'un emploi plus économique.

Méthode moderne

Principe. — A l'heure actuelle la méthode par chambres de plomb est toujours basée sur le même principe : oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène de l'air en présence de la vapeur d'eau et de vapeurs nitreuses et comporte de même que jadis :

Production de l'acide sulfureux dans des fours à grillage ;

Production des vapeurs nitreuses ;

Tour de Glover (dénitrante et concentrante) ;

Chambres de plomb ;

Tour de Gay-Lussac (récupération de produits nitreux).

Concentration.

Mais l'étude des réactions chimiques accomplies dans les appareils, et l'essai industriel des idées suggérées par ces observations a amené, non seulement des modifications dans les dispositifs primitivement employés, mais encore l'adjonction d'éléments nouveaux que nous allons examiner rapidement :

Production de l'acide sulfureux

Matières premières. — Au soufre employé tout d'abord on a avantageusement substitué depuis 1833 les minerais sulfurés, dont le plus important, la pyrite de fer, malgré sa grande richesse en soufre (45 à 50 0/0 le plus souvent), tend à être remplacé par d'autres minerais tels que la pyrite cuivreuse ou la blende laissant un résidu de calcination de bien plus grande valeur que l'oxyde de fer.

Fours. — En Europe les fours mécaniques n'ont pas encore réussi à entrer dans la pratique, tandis qu'en Amérique ils seraient d'après le professeur Lunge d'une application courante.

Pour les minerais riches en soufre et brûlant par conséquent facilement, on emploie toujours les fours Perret Malétra (avec 4, 5 ou 6 soles formées par des dalles, ou, comme l'ont proposé plusieurs spécialistes, par des briques spéciales) suivis de chambres à poussière.

Pour les minerais pauvres il y a également plusieurs étages mais avec adjonction d'un dispositif de chauffage. Le grillage des blendes nécessite de

15 à 20 kilogs de charbon et même plus, selon la teneur en soufre et la nature du minerai, dont certaines variétés sont très difficile à griller.

Production des vapeurs nitreuses

Mélange acide-nitrate. — Le plus souvent dans les fours à soufre on se servait de marmites ou pots disposés sur la sol du four et contenant le mélange acide sulfurique, nitrate de soude.

Avec les fours à pyrites on a employé un mode analogue en opérant dans les carnaux situés après les fours, mais en général dans les usines ne fabriquant pas d'acide nitrique on installe une cage à nitrate contiguë aux fours contenant une chaudière dans laquelle s'effectue la décomposition du nitrate par l'acide (en sensible excès de manière à avoir un bisulfate liquide que l'on puisse évacuer par un tuyau situé au-dessous de la marmite).

Acide nitrique. — L'introduction de l'acide nitrique jadis faite dans les chambres avec les appareils en cascade, dans des terrines plates ou même dans des rigoles en verre ou glace cannelées superposées est effectuée maintenant par un tuyau en haut du Glover ou au moyen de pulvérisateurs directement dans la masse gazeuse.

Décomposition du nitrate dans le Glover. —

Deacon avait breveté, en 1875, l'obtention des vapeurs donnant comme résultats le coulage direct d'une solution de nitrate de soude dans le Glover ou dans les chambres, mais ce *modus operandi* présentant divers inconvénients eut peu de succès. Tout dernièrement (mars 1900) Potut a préconisé un procédé dans lequel la solution aqueuse de nitrate sodique est pulvérisé dans la masse de l'acide sulfureux à oxyder. L'introduction s'effectue de préférence dans le haut du Glover en face du tuyau de départ des gaz.

Lorsque l'acide récolté est destiné à des usages où la présence de soude ne gêne pas — par exemple pour la préparation de sulfate de soude et acide chlorhydrique — ce procédé peu rendre de grands services.

Quant aux réactions diverses (traitement de la pyrite de fer par l'acide nitrique 36°, de l'acide sulfurique par un mélange de sel et de salpêtre, de la mélasse ou féculé de pomme de terre par l'acide nitrique, etc.) ayant pour but de produire des vapeurs nitreuses qu'on utilisait dans les chambres, elles ont été abandonnées à peu près partout.

Signalons enfin que M. Benker a réalisé — en

injectant de l'acide sulfureux en queue de la dernière chambre — une économie notable en produits nitreux (sensible surtout dans les systèmes à marche intensive).

Tour de Glover

Après l'invention de la tour Gay-Lussac on avait effectué de diverses manières la récupération de produits nitreux absorbés par l'acide sulfurique. Tour à tour :

L'envoi dans la grande chambre,

La dilution dans un bassin avec injection de vapeur,

La dilution dans des terrines plates,

La dilution dans des colonnes où la vapeur d'eau agissait avec ou sans la présence d'acide sulfureux, n'avaient pas donné complète satisfaction en pratique.

En 1859 Glover trouva la véritable solution en établissant une tour en plomb protégée intérieurement par une enveloppe réfractaire et garnie de matériaux inattaquables dans laquelle le gaz des fours à pyrites allant de bas en haut rencontrent un mélange constitué par l'acide nitreux du Gay-Lussac et l'acide des chambres.

Effet du Glover. — L'action du Glover est de : Récupérer le produit nitreux absorbé dans le Gay-Lussac.

Amener à 60° tout ou partie de l'acide de chambre (qui ne marque que 50° à 52°).

Refroidir le gaz des fours à pyrites.

Produire une partie de la vapeur d'eau nécessaire.

Remplissage. — Actuellement chaque fabricant de produits réfractaires a ses poteries de remplissage de la tour, tous cherchent naturellement à donner entre les acides qui coulent et les gaz qui montent, une surface de contact la plus grande possible.

Le plomb extérieur est le plus souvent protégé par un revêtement en briques réfractaires (résistant aux acides) superposées, mais parfois on a remplacé les briques par de la lave. Il existe même, depuis 1881, des Glovers établis sans plomb, et complètement en lave de Volvic.

Dimensions. — On diffère un peu sur les dimensions à donner à cet appareil, c'est ainsi que certains donnent pour un système de 5 à 6000 m³ une hauteur de 10 mètres pour un diamètre de 3 mètres, alors que M. Sorel préfère l'augmentation de surface à l'augmentation de hauteur et en a

construit de 8 mètres hauteur totale pour 4 mètres 20 diamètre extérieur

Il y a également lieu de signaler dans le même ordre d'idées l'emploi de 2 Glovers parallèles effectué par M. Niedenfuhr.

Chambres de plomb

Disposition. — On est loin maintenant des données indiquées par Girardin (1) qui mentionne comme dimension de chambre pour les fabricants n'en ayant qu'une : 684 m³ et dans le cas de chambres communicantes 51 à 68 m³ pour chacune.

On a toutefois reconnu que :

a) Il est avantageux d'employer des systèmes à plusieurs chambres (leur nombre varie le plus souvent de 2 à 5).

b) On ne peut guère descendre au-dessous d'un volume de 2 à 3000 m³ et monter au-delà de 6 à 7000 m³.

c) La hauteur et la largeur doivent être comprise entre 6 et 10 mètres.

Quant à la section, plusieurs installateurs préfèrent remplacer la section ordinaire (quadrangulaire) par une section pentagonale ou même hexagonale.

Des modifications de forme plus considérables ont été introduites, M. J. Delplace a notamment établi des chambres annulaires et M. Th. Meyer a récemment créé des chambres cylindriques (système tangentiel) dont le rendement est excellent.

Vapeur et eau pulvérisée. — L'introduction de vapeur a lieu par des tuyaux disposés dans le plafond des chambres et l'emploi d'eau à l'état pulvérisé présente d'après des techniciens très compétents de sérieux avantages.

Tour de Gay-Lussac

But. — Bien qu'ayant une destination toute différente de celle du Glover, puisque son rôle se borne à absorber dans l'acide sulfurique les produits nitreux qui sans cela s'échapperaient dans l'air, cette tour a une construction analogue — on cherche ici aussi, à établir sans diminuer le tirage — un contact aussi intime que possible entre le gaz allant de bas en haut et l'acide sulfurique à 60° coulant de haut en bas.

Remplissage. — Le remplissage de cette tour garnie de plomb protégé par une couche réfractaire, qui s'effectuait jadis par du coke métallur-

gique a lieu souvent avec des poteries analogues à celles du Glover.

Dimensions. — Le diamètre primitif 1 m. 20 (ou 1 m. 20 de côté pour les tours carrées) a été porté successivement jusqu'à 2 m. 25 ou 2 m. 50 mais le plus souvent on donne même 2,75 à 3 m.

La hauteur varie avec les installations et la marche adoptée entre 10 m. et 20 m. Très souvent on dispose deux Gay-Lussac à la suite.

Grâce à cet appareil la consommation du nitrate a pu être considérablement abaissée. Après avoir été avant son emploi de 4 0/0 de l'acide (compté en monohydrate) produit, elle n'est plus que de 0.7 à 1 0/0.

Innovations diverses

Nombreuses ont été les améliorations successivement proposées pour rendre la fabrication plus pratique et plus rémunératrice, mais peu sont devenues d'un usage courant.

Parmi les tentatives complètement abandonnées nous signalerons :

a) L'oxydation directe de l'acide sulfureux par l'acide nitrique dans des touries, colonnes, tourelles, etc.;

b) Le remplacement de l'air par l'oxygène (tenté depuis 1836).

c) L'action d'un courant électrique sur le mélange SO² et air dans les chambres ou appareils de fabrication (1852);

d) L'oxydation de l'acide sulfureux par l'ozone ou l'air ozonisé (1852).

Dans le nombre de celles faisant l'objet d'applications industrielles on relève :

Purification des gaz sulfureux. — M. Benker l'emploie d'une manière courante dans ses installations où les gaz sont soumis à une filtration à sec et se débarrassent sur une couche filtrante réfractaire des poussières et des composés arsenicaux.

Tours intermédiaires. — L'étude du Glover avait montré qu'en dehors des actions signalées plus haut, il jouait le rôle d'agent de production d'acide et M. Sorel proposait déjà en 1886 de remplacer par des tours la partie moyenne des chambres.

Divers modèles établis dans le même but ont été imaginés et certains ont donné d'excellents résultats en pratique.

Tirage. — On peut rendre le tirage, très régulier et obtenir une production plus intensive par l'emploi des ventilateurs. Souvent même on en dispose

(1) Girardin. *Leçons de chimie élémentaire appliquées aux arts industriels*, 1846.

deux : par exemple entre le Glover et la 1^{re} chambre et entre la dernière et le Gay-Lussac.

Pulsomètre. — L'alimentation du Gay-Lussac et du Glover est maintenant possible d'une façon absolument automatique les acides étant élevés par des pulsomètres qui suppriment la main-d'œuvre nécessitée jadis par les monte jus.

Signalons parmi les plus répandus le pulsomètre Kestner.

Cotonnes refroidissantes. — Divers praticiens établissent dans les chambres des colonnes reliant le plancher au plafond et déterminant une circulation d'air et une condensation plus abondante.

Concentration

De même que jadis cette opération s'effectue en 2 fois (à moins que l'on emploie déjà l'acide du Glover qui marque 60°).

Tout d'abord l'acide des chambres marquant 52° B. est dirigé dans des chaudières plates en plomb situées au-dessus des fours, à pyrites d'où il sort marquant 60°. Ensuite la concentration jusqu'à 66 peut être effectuée dans divers appareils suivant les conditions où l'on se trouve.

Acides impurs. — Pour ceux-ci il est préférable d'opérer dans le verre, la porcelaine ou la lave.

Acides propres. — L'installation à choisir dépend naturellement du capital dont on dispose et du coût du charbon. Voici quelques données comparatives entre les divers systèmes :

Installations économiques. — Dans le verre et la porcelaine on consomme une quantité de charbon, qui, bien que réduite dans des dispositifs récents, reste encore assez élevée, il faut de plus avoir un personnel très au courant sans quoi la casse est fréquente. Le « Kessler » (lave) est très robuste, un peu plus cher il est vrai, mais dépense moins de combustible.

Les appareils de fonte sont avantageux puisque les chaudières hors services ont encore la valeur du métal et qu'ils usent relativement peu de charbon, malheureusement le remplacement en est extrêmement fréquent.

Installations coûteuses. — Si on dispose de moyens suffisants on fait le plus souvent usage des appareils en platine qui emploient peu de houille et sont fort peu attaqués si l'acide à concentrer est bien propre.

L'usure a pu être diminuée par l'emploi d'appareils

(Heraeus) ou le platine est protégé par une couche d'or.

Procédés divers — Les divers modes de concentration proposés : avec l'aide du vide, d'injection d'air, dans des colonnes soumises à l'action de gaz chauds, par cristallisations successives, etc. dont certains ont même donné de sérieux résultats n'ont cependant pas réussi à remplacer ceux exposés plus haut.

Données numériques relatives au procédé avec chambres de plomb

Dans la période qui s'étend depuis la création de la première usine (Ward, 1740) jusqu'en 1898, le seul procédé réellement mis industriellement au point pour la fabrication de l'acide sulfurique a donc été celui au moyen des chambres de plomb.

Grâce à de longues études théoriques et pratiques ayant amené d'ingénieux perfectionnements dans les dispositifs d'application on arrive actuellement aux résultats suivants.

A. Utilisation de 95-98 0/0 du soufre brûlé.

Comme théoriquement 100 kilos de soufre donnent 306.25 d'acide SO^4H^2 , 100 kilos pyrites à 50 0/0 de soufre devraient donner :

146 k. 5, acide 66.

ou 195 k. 9, acide 60.

ou 228 k. acide 52-53.

mais ces chiffres ne peuvent être atteints puisque du soufre contenu dans le minerai il faut déduire celui non brûlé restant dans les résidus.

B. Dépense en nitrate (à 96 0/0 $\text{Az O}^3\text{Na}$) amenée à n'être, dans les cas les plus difficile (marche intensive ou emploi de minerais pauvres tels que la Blende) que de 1 0/0 maximum de l'acide produit compté en SO^4H^2 (alors que dans des conditions favorables elle peut être réduite à 0 k. 73 pour 100 SO^4H^2) ce qui correspond à :

3 kil. 26 pour 100 kil soufre utilisé.

1 kil. 63 pour 100 kil. pyrite à 50 0/0 de soufre.

0 kil. 79 pour 100 kil. acide à 60°.

0 kil. 67 pour 100 kil. acide à 53°.

ou encore :

1 kil. 35 acide nitrique 36° pour 100 kil. SO^4H^2 .

1 kil. 28 acide nitrique 36° pour 100 kil. acide 60°.

1 kil. 06 acide nitrique 36° pour 100 kil. acide 60°.

0 kil. 90 acide nitrique 36° pour 100 kil. acide 53°.

4 kil. 38 acide nitrique 36° pour 100 kil. soufre utilisé

2 kil. 19 acide nitrique 36° pour 100 kil. pyrites à

50 0/0 de soufre (supposés complètement utilisés).

C. Production *minimum* par mètre cube de chambre de :

- 2 kil. 34 $\text{SO}^4 \text{H}^2$ (monohyd) ce qui correspond à
- 2 kil. 48 acide 66°.
- 3 kil. acide 60°.
- 3 kil. 48 acide 52°.
- 0 kil. 78 soufre.

Ou inversement on peut compter sur un maximum de 1 m³ 2 à 1 m³ 25 de chambre pour transformer le produit résultant de la combustion de 4 kil. soufre.

Ces rendements sont considérablement améliorés dans les usines munies d'une installation bien faite et bien conduite.

Production et Utilisation de l'acide sulfurique

Il est facile de voir dans quelle énorme proportion cette industrie s'est développée en comparant les chiffres ci-dessous relatifs à sa production pour la France, l'Allemagne et la Belgique depuis 1878, calculés en acide 66° (1).

| | 1878 (2) | 1897 (3) | 1900 (4) | |
|-----------|----------|----------|----------|--------|
| Belgique | 30.000 | — | 172.500 | tonnes |
| France | 150.000 | — | 509.200 | — |
| Allemagne | 85.000 | 845.582 | — | — |

Utilisation. — D'autre part on trouve dans le *Moniteur officiel* du commerce du 15 novembre 1900 un autre tableau très intéressant relatif à l'Allemagne.

| | Production | Consommation dans le pays |
|------|----------------|---------------------------|
| 1897 | 707.130 tonnes | 688.804 tonnes |
| 1898 | 768.243 — | 742.017 — |
| 1899 | 832.667 — | 807.880 — |

Les conclusions à tirer de ces deux tableaux sont fort simples.

1° La production d'acide progresse chaque année avec une très grande rapidité.

2° La grande consommation en a lieu sur place puisque l'Allemagne (cependant un des plus formidables producteurs) en consomme 97 0/0 dans le pays.

1. La consommation des pyrites montrerait également des résultats analogues, mais moins nets, car il faudrait tenir compte des quantités employées pour les sulfites, le blanchiment de la cellulose de bois, etc.

(2) Rapport de M. Lauth sur l'Exposition de 1878.

(3) Rapport de M. Hasenclever sur l'Industrie allemande.

(4) Rapport de M. Pierron au IV^e congrès international de chimie appliquée.

Situation des usines travaillant actuellement avec chambres de plomb

Jusqu'à présent la quantité d'acide fabriquée « par contact » est insignifiante comparée à la production totale, il n'y a donc pas lutte — et nous verrons dans une étude ultérieure qu'il n'y aura pas de sitôt lutte sérieuse — entre les deux procédés.

Comme on le sait, les usines travaillant avec chambres de plomb livrent au commerce de l'acide 52° ou 60°, et si elles ont des appareils à concentrer, du 66°.

Pour les deux premiers elles n'ont pas grand chose à craindre du nouveau procédé bien que, par suite de la suppression de l'acide nitrique, le prix de revient en puisse être un peu inférieur, mais l'amortissement partiel ou total qu'elles ont déjà effectué sur leurs installations les place dans une situation très avantageuse.

En ce qui concerne l'acide 66°, la différence entre les deux systèmes étant bien plus considérable (on parle de un franc aux cent kilog. en faveur du procédé « par contact ») la méthode par concentration finira par céder peu à peu le terrain au « contact », à mesure que de bons procédés auront pu faire leurs preuves, s'installer, et produire des quantités de plus en plus importantes d'une manière économique.

L. PIERRON.

Composition et falsifications de la chicorée à café

Malgré son bas prix comparé à celui du café, la chicorée torréfiée ou chicorée à café est l'objet de falsifications fréquentes. C'est là un fait qui mérite de fixer l'attention, car s'il est vrai qu'il y a quelques années encore l'adjonction de la chicorée au café était considérée comme une sorte de fraude, il n'en est plus de même aujourd'hui. La chicorée est définitivement entrée dans nos mœurs et on en ajoute en petite quantité au café non seulement dans la plupart des ménages, mais encore dans presque tous les débits. Or, il faut reconnaître que lorsque la chicorée est de bonne qualité et que sa proportion n'est pas trop considérable, elle est bien loin de nuire à la qualité du café. En effet, elle donne à cette infusion une teinte plus foncée qui plait à l'œil, en outre elle rend cette boisson plus rafraî-

chissante, la chicorée, contrairement au café étant très légèrement laxative, enfin elle atténue dans une certaine mesure les propriétés excitantes du café (1).

M. J. Clouët, professeur à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Rouen, nous apprend que l'idée d'utiliser la racine de chicorée torréfiée remonte à une époque assez éloignée, puisque dès 1771, Valmont de Bomare en a parlé; depuis 1772, on sait que l'on employait ce produit en Allemagne et en Hollande, à cause de sa saveur amère et de son arôme qui rappelle celui du sucre caramélisé; mais la fabrication en resta secrète jusqu'en 1801, époque à laquelle le procédé fut à la fois importé en France et en Belgique: à Onnaing (Nord), par Giraud; et à Liège, par Orban.

Avant de nous occuper des nombreuses falsifications dont la chicorée est l'objet nous croyons utile de résumer très brièvement les principes de la fabrication de cette denrée.

La chicorée à café (*Cichorium Intybus*) est une plante de la famille des composées, herbacée, vivace, à la tige dressée, rameuse, haute de 50 à 80 centimètres; les feuilles sont pinnatisécides ou grossièrement dentées; les fleurs qui se montrent de juillet à septembre, sont ordinairement d'un beau bleu. La chicorée croît spontanément au bord des chemins et sur les côtes arides. C'est une variété à grosses racines, amères, charnue, qui est cultivée pour l'obtention de la chicorée à café.

Il existe d'ailleurs plusieurs variétés culturales, les deux principales sont: 1° la chicorée de Magdebourg, dont les feuilles sont entières et dressées; c'est la plus productive; 2° la chicorée de Brunswick qui porte des feuilles très découpées.

La culture de cette plante industrielle a beaucoup d'analogie avec celle de la betterave à sucre.

On récolte en octobre et novembre et le produit en racines fraîches varie entre 18.000 et 32.000 kilogrammes par hectare (2). Les racines atteignent jusqu'à 60 centimètres de longueur dans les sols

profonds, surtout en Allemagne; mais en général, elles ne dépassent pas 30 centimètres.

La chicorée à café est cultivée en France, surtout aux environs de Lille, Cambrai, Valenciennes, Onnaing, Arras, Béthune, etc., où elle occupe une étendue d'environ 1.500 hectares.

En Belgique, on la cultive sur plus de 12.000 hectares.

En Allemagne, la chicorée à café est cultivée sur une étendue qui dépasse 11.000 hectares; le centre de production est Magdebourg.

La production française est loin de suffire aux besoins des fabriques qui sont en activité. Aussi, dans les années ordinaires recevons nous tous les ans de Belgique et d'Allemagne, près de 32 millions de kilogr. de racines sèches.

Les agriculteurs vendent leur récolte en *racines vertes* aux industriels, ou encore en *cossettes*. La préparation des cossettes est assez simple et souvent opérée par le cultivateur lui-même. Voici, d'après M. A. Damseay, comment on procède: Après avoir été lavées avec soin, on coupe les racines dans le sens de la longueur, en deux ou en quatre, suivant leur grosseur, puis on les réduit en fragments plus petits, soit à la main, soit à l'aide d'un coupe-racine. Le produit découpé est ensuite mis à sécher sur le plateau d'une touraille de brasserie ou dans des étuves, à la température de 50 à 55°C. Le lavage et le touraillage avancent autant que possible de pair avec la récolte, sinon la racine perd en qualité et acquiert une teinte brune défavorable. Le séchage a lieu au coke ou à l'anthracite, matériaux combustibles qui dégagent peu de fumée, laquelle communiquerait aux cossettes une odeur empyreumatique peu agréable. Lorsque les cossettes sont suffisamment séchées, ce que l'on reconnaît à ce qu'elles résonnent comme des noisettes, on les rentre dans un local convenable, surtout sec, jusqu'à la vente aux fabricants de chicorée.

En moyenne 20.000 kilogrammes de racines fraîches, bien propres, pèsent, après avoir été touraillées, 6.000 kilogrammes.

tités à la fois. On obtient de 10.000 à 15.000 kilogrammes de fourrage net par hectare; il est assez nutritif, et présente en moyenne, la composition suivante, p. 1.000:

| | | | |
|---------------------|-----|-------------------|-----|
| Eau, | 850 | Magnésie, | 0,4 |
| Azote, | 3,5 | Soude, | 2,9 |
| Acide phosphorique, | 1,0 | Acide sulfurique, | 1,4 |
| Potasse, | 4,3 | Silice, | 0,6 |
| Chaux, | 3,3 | Chlore, | 2,7 |

Cette teneur est bien supérieure à celle des feuilles de betteraves.

(1) D'après l'hygiéniste Becquerel, la racine de chicorée grillée, astringente comme le café, contient des principes azotés et en particulier de la caséine; elle est légèrement tonique, elle facilite la digestion et il y aurait tout avantage à l'employer chez les enfants faibles, délicats et lymphatiques.

(2) Les tiges et les feuilles sont quelquefois utilisées comme fourrage, mais étant purgatives et amères elles communiquent au lait et au beurre une saveur désagréable; aussi ne doit-on les distribuer aux bêtes laitières qu'en petites quan-

Remarquons, en outre, qu'un mètre cube comble, de cossettes pèse de 375 à 400 kilogrammes.

La torréfaction des cossettes se fait dans des *brûloirs* ou grands cylindres en tôle, auxquels on imprime un mouvement continu de rotation. Lorsque les racines sont suffisamment torréfiées, on y ajoute encore 2 pour 100 de beurre ou de mélasse ou de margarine) et on agite de nouveau le cylindre-brûloir pendant quelques minutes. La mélasse (ou le beurre lustre les cossettes et leur donne l'apparence du café brûlé. Le grillage étant terminé, c'est-à-dire lorsqu'on a atteint le degré voulu, on retire les cossettes du brûloir et on les dépose dans des bacs en tôle plate, ou *rafraichissoirs*: on compte que 100 kilogrammes de cossettes fraîches fournissent environ 75 kilogr. de cossettes torréfiées, ou 100 kil. de poudre.

Après le refroidissement et s'il y a lieu le triage des cossettes, on les pulvérise soit avec des meules, soit avec des cylindres, on obtient ainsi un produit grumeleux ou *semoule* et un résidu pulvérulent ou *poudre*.

On termine par un blutage qui sépare les produits par grosseur (1).

La semoule est plus recherchée que la poudre.

La chicorée est ensuite mise en paquets et c'est à ce moment qu'on l'additionne de matières étrangères.

Avant de nous occuper de ces falsifications qui, nous le répétons sont très fréquentes, nous devons être fixé sur les caractères distinctifs de la chicorée de bonne qualité pure.

Il y a deux caractéristiques :

1° La composition chimique ;

2° Les caractères micrographiques.

Voyons d'abord la composition de la chicorée.

Peu d'analyses complètes ont été données de la chicorée torréfiée telle qu'elle est livrée par le commerce ; voici toutefois celles que nous avons pu relever :

1° Analyse de M. Van Seynhaeve :

(1) Les fabriques qui emploient les meules et les cylindres pour diviser les cossettes torréfiées, obtiennent au blutage, les produits suivants :

| | Meules | Cylindres |
|--------------|------------|------------|
| Poudre, | 40 kilogr. | 25 kilogr. |
| Fin-grain | 25 | 30 |
| Moyen-grain, | 25 | 30 |
| Gros-grain, | 10 | 15 |
| | 100 kil. | 100 kil. |

Les cylindres donnent donc des produits de meilleure qualité, mais ce procédé est plus long que celui des meules.

| | |
|--|--------|
| Eau hygroscopique, | 18,14 |
| Cendres totales, | 9,03 |
| Matières solubles dans l'éther, | 4,10 |
| Matières azotées (azote $\times 6,25$), | 7,50 |
| Cellulose brute, | 14,37 |
| Matières sucrées, | 13,78 |
| Autres matières extractives non-azotées, | 38,58 |
| | 100,00 |

2° Analyses de M. A. Petermann :

| | En semoule | En poudre |
|-------------------------------------|------------|-----------|
| Eau, | 16,28 | 15,96 |
| Matières solubles dans l'eau chaude | | |
| Sucre (glucose), | 26,12 | 23,79 |
| Dextrine, gomme, inuline, | 9,63 | 9,31 |
| Matières albuminoïdes, | 3,23 | 3,66 |
| Matières minérales, | 2,58 | 2,55 |
| Matières colorantes et amères, | 16,40 | 17,59 |
| Matières insolubles | | |
| Matières albuminoïdes, | 3,15 | 2,98 |
| Matières minérales, | 4,58 | 5,87 |
| Matières grasses, | 4,71 | 3,92 |
| Cellulose, | 12,32 | 13,37 |

3° Analyse de l'auteur :

| | |
|-------------------|--------|
| Eau, | 17,54 |
| Matière sèche, | 82,46 |
| | 100,00 |
| Matières azotées, | 6,20 |
| Matières grasses, | 5,10 |
| Matières sucrées, | 17,60 |
| Cellulose, | 13,88 |
| Cendres, | 8,75 |

Pour ce qui concerne les caractères microscopiques, on peut dire, avec MM. A. Villiers et C. Collin, que, dans presque tous les échantillons de chicorée du commerce, on retrouve des fragments du suber assez épais qui recouvre la racine de chicorée. « Cette couche subéreuse se présente, quand on la voit de champ, sous forme de cellules tabulaires, apiales, régulièrement superposées ; vue de face, ce qui est le cas le plus fréquent, elle est composée de cellules polygonales irrégulières, colorées en brun ; les parois de ces cellules sont assez épaisses et généralement droites.

« Les débris de parenchyme cortical sont formés de cellules irrégulières, polygonales, beaucoup plus grandes, munies de parois peu épaisses et plus ou moins ondulées.

« La couche libérienne, qui est très développée dans la racine de chicorée, entre au moins pour

un tiers dans la chicorée du commerce : elle est caractérisée par la présence d'un grand nombre de vaisseaux laticifères ramifiés, qui sont assez gros et se distinguent à la nature granuleuse et à la coloration brune de leur contenu. Ces éléments sont accompagnés de cellules allongées, 4 à 5 fois aussi longues que larges, assez régulières dans leur forme; leur présence permet de distinguer la chicorée des racines de carottes, de betteraves, de radis, qu'on y mélange souvent frauduleusement.

« La portion ligneuse entre à peu près en même proportion dans la chicorée du commerce. Elle est caractérisée par la présence d'un grand nombre de vaisseaux rayés et de trachées, de largeur variable, qui sont assez rarement isolés, plus souvent réunis en nombre plus ou moins considérables. Ces éléments vasculaires sont bordés de cellules qui sont allongées parallèlement à l'axe de la racine et munies de parois minces. Les vaisseaux sont quelquefois accompagnés de fibres ligneuses, fusiformes, dont les parois sont notablement épaissies. »

Ceci étant établi, voyons maintenant quelles sont les matières qu'on ajoute le plus souvent à la chicorée, pour tromper les consommateurs. Tout d'abord les substances minérales, car dès 1818, on signalait des échantillons de chicorée provenant de Belgique, qui renfermaient du sable et de la brique rouge, dans des proportions qui dépassaient parfois 30 pour 100. Cette fraude prit à cette époque une telle extension que les pouvoirs publics s'émurent et que différentes circulaires ministérielles (21 juillet 1853 et 7 mars 1855), intervinrent pour réprimer ces fraudes et fixèrent, d'abord à 6 p. 100, puis à 12 p. 100, le maximum de cendres que devaient laisser les chicorées en semoules et en poudre.

Parmi les autres substances minérales servant à falsifier la chicorée, il faut citer encore l'ocre rouge ou rouge de Prusse, le noir animal épuisé provenant des raffineries de sucre; les cendres de houille tamisées (1), le colcothar et la tourbe.

Pour mettre ces fraudes en évidence, le moyen le plus sûr est le dosage rigoureux des cendres. Voici comment M. A. Ruffin, conseille de procéder :

Dix grammes de chicorée sont séchés à l'étuve

(1) Cette falsification, décelée par Marquis, s'est faite sur une si grande échelle qu'en 1856 M. Chevalier a trouvée des chicorées qui renfermaient jusqu'à 30 pour 100 de cendres de houille.

à — 100°, puis incinérés dans un fourneau à moufle au rouge naissant; on note la coloration des cendres qui varie selon les échantillons, du blanc au rouge, suivant la qualité des cossettes soumises à la torréfaction.

Les cendres obtenues précédemment sont traitées par l'eau distillée bouillante; on sèche le résidu insoluble, on chauffe au rouge et après refroidissement on pèse. Par différence on a alors le poids des cendres insolubles dans l'eau.

Le résidu de l'opération précédente est mélangé à de l'acide chlorhydrique pur de façon à former une bouillie épaisse, puis il est desséché à l'étuve à 100°. Après dessiccation, l'on reprend à chaud par de l'acide chlorhydrique pur étendu au 1/10. Le résidu est de nouveau desséché, puis pesé et on obtient par différence les cendres insolubles dans l'acide chlorhydrique.

Nous devons reconnaître, que si ces falsifications par les matières inertes, ont eu une grande vogue, il y a cinquantaine d'années, elles sont devenues fort rares aujourd'hui. Dans les 76 échantillons de chicorée qu'il nous a été donné d'analyser depuis 1889, provenant de France, de Belgique et d'Allemagne, nous n'en avons trouvé qu'un seul renfermant de la tourbe (1) et aucun ne contenant du noir, des cendres de houille ou de l'ocre. Si quelques échantillons nous ont donné plus de 12 p. 100 de cendres, cela provient plutôt de la difficulté que présente le nettoyage complet de la racine de chicorée, dans les conditions industrielles, que d'une falsification proprement dite.

Mais l'addition de matières végétales de vil prix est beaucoup plus fréquente. Voici l'énumération des principales de ces matières d'après les ouvrages techniques :

- Pain torréfié;
- Vieux marc de café;
- Débris de vermicelle et de semoule;
- Tan épuisé;
- Sciures;

(1) C'est M. Swart qui a le premier constaté la falsification de la chicorée par la tourbe falsification paraît-il assez courante dans les Flandres, où la tourbe préparée pour cet usage a reçu le nom de *terre à chicorée*. En traitant la tourbe par une solution de potasse et en plaçant sous le microscope les fragments feutrés les plus volumineux, on y retrouve les éléments constitutifs et tout à fait caractéristiques de quelques végétaux cryptogamiques tels que les *Sphagnum* et les *Hypnum* dont cette substance est presque exclusivement formée. M. Swarts, a fait à ce sujet, à l'Université de Gand des études très remarquables qui sont en quelque sorte classiques.

Pulpes de betteraves ou drèches diverses ;
Débris de carottes ou de radis ;
Glands torréfiés ;
Graines de légumineuses (fêveroles, lupins, pois, etc).

Mais ici encore, il convient de faire la part des exagérations (car le spectre des falsifications a engendré bien des légendes, pour la chicorée comme pour le lait, la bière, et bien d'autres produits). C'est ainsi que jamais nous n'avons trouvé de pain torréfié, ni de débris de vermicelle et de semoule, et M. A. Ruffin, dans *cent trente-trois* échantillons prélevés au hasard dans le commerce de détail, en France et en Belgique n'a pas été plus favorisé que nous sous ce rapport. Jamais non-plus nous n'avons pu constater la présence de la pulpe de radis ou de navet dans la chicorée : un seul échantillon contenait des fragments de carottes et deux de la pulpe de betterave caramélisés, (le premier provenait d'Allemagne, les deux autres du département du Nord). Ces falsifications ne peuvent être déterminées, d'une manière absolument rigoureuse, que par l'examen microscopique, encore exige-t-il une grande habitude. Voici à ce sujet ce que disent MM. A. Villiers et Eug. Collin.

« Les carottes destinées à cet usage sont découpées en fragments ténus et soumises à la torréfaction. Ainsi préparées, ces racines acquièrent une double propriété qui permettra de constater facilement leur mélange avec le café. Plongés dans l'eau bouillante pendant quelque temps, elle se décolorent sensiblement et se ramolissent, ce qui permet de les isoler rapidement après plusieurs lavages et décantations.

Les dimensions considérables qu'occupe, dans la racine de carotte, la zone corticale, relativement à la partie ligneuse, nous indiquent nettement que la chicorée qui en contient renfermera beaucoup plus de débris de l'écorce que du médullium ligneux. Il faudra donc s'attacher pour la détermination de cette fraude, à isoler les portions les plus extérieures de la zone corticale, celles qui sont encore recouvertes de leur épiderme ». Cet épiderme présente en effet des caractères tout à fait différents de celui de la chicorée et affecté l'aspect de cellules deux à trois fois plus longues que larges, irrégulières, allongées parallèlement à l'axe de la racine.

La pulpe de betterave, résidu de la fabrication du sucre, n'est pas toujours d'une détermination

facile ; cependant là encore, c'est la forme de la dimension des cellules de l'épiderme qui, lorsqu'on pourra les isoler convenablement sous le champ du microscope, donneront des indications les plus sûres. En effet, ces cellules sont irrégulières, polygonales et sans direction déterminée, enfin elles sont beaucoup plus larges que celles de la chicorée et de la carotte.

L'adjonction de vieux marc de café est loin d'être rare, elle est facile à mettre en évidence par l'examen microscopique.

Sur les 133 échantillons examinés par M. A. Ruffin, ce chimiste en a trouvé sept avec du marc de café, en petite quantité. Par contre, ce même auteur n'a jamais pu constater la présence du tan épuisé, qui a été signalé par Hassall, et sous ce rapport, nous n'avons pas été plus heureux que lui.

Une des falsifications les plus communes est sans contredit l'addition de gland doux torréfiés qui est fort bien caractérisée par l'examen microscopique d'une part, et les réactions du tannin d'autre part.

Les grains de céréales torréfiés sont assez rarement employés, mais il n'en est pas de même des pois, des fèves, des fêverolles et haricots que leur forme permet de reconnaître sous le microscope après contact de la chicorée suspect avec une solution de potasse faible qui gonfle considérablement ces grains.

On explique facilement la fréquence de ces falsifications par ce fait que ces dernières substancés se vendent dans le commerce et, seules, comme succédanées de la chicorée, après torréfaction et le plus souvent addition de mélasse.

Parmi les substances animales qui ont été signalées, il faut noter le foie cuit et grillé, mais cette falsification doit être assez rare, quoiqu'elle ait été signalée en Angleterre par l'Analytical Sanitary Commission.

Enfin on a aussi signalé dans la chicorée, la présence de débris de plantes étrangères qui avaient pu pousser dans les champs de chicorée et l'être torréfiées en même temps que les racines cultivées. Ce n'est pas à vrai dire une falsification, quoique M. J. Clouël ait publié en 1875, dans le *Bulletin de la Société industrielle* de Rouen, une note sur un cas d'empoisonnement de quatre personnes par l'emploi de chicorée qui contenait de la racine de jusquiame, que l'examen microscopique et l'analyse chimique permirent facilement de retrouver.

Une altération qui constitue par contre une véritable fraude est celle qui consiste à mettre à profit la grande hygroscopicité de la chicorée pour lui faire absorber des quantités plus ou moins considérables d'eau avant l'emballage; mais dans ce cas, il n'est pas rare que les paquets crèvent et que la chicorée se couvre de moisissures composées surtout de *penicillium glaucum* et d'*aspergillus glaucus*. Il va sans dire que dans ces conditions la chicorée serait dangereuse à consommer.

ALB. LARBALETHRIER.

LA FABRICATION ÉLECTROLYTIQUE DU ZINC

Par MM. R. ROBINE et M. LENGLEN
Ingénieurs-chimistes

Les premiers essais de traitement électrochimique des minerais de zinc ne datent guère que de vingt ans à peine. Depuis cette époque, de nombreux travaux furent entrepris dans cette voie, mais les résultats ne répondirent nullement aux espérances, aussi, à l'heure actuelle, les quelques procédés qui fonctionnent ne représentent-ils pas un degré de perfection absolue.

Il convient en effet, de faire remarquer que les difficultés que l'on rencontre dans la préparation du zinc électrolytique sont nombreuses et qu'il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de les écarter. Les deux principales, causes permanentes des échecs, sont l'une, purement mécanique, l'autre se rattachant à des considérations physico-chimiques. Ce sont d'une part, la difficulté d'obtenir le métal sous forme compacte et d'autre part celle d'atténuer la polarisation, par suite de vaincre la force contre-électromotrice.

Quand on électrolyse un sel de zinc dans des conditions convenables, le métal tend en effet à se déposer à la cathode sous forme spongieuse et grisâtre et cette éponge de zinc, comme on l'appelle, ne peut, quels que soient les moyens utilisés, être réunie en masse compacte.

Siemens attribue la formation de l'éponge de zinc à l'hydrogène naissant qui se forme autour de la cathode, cet hydrogène déterminerait, d'après l'auteur la formation d'un hydrure de zinc ZnH^2 , composé qui communiquerait au dépôt métallique son aspect spongieux et sa couleur gris mat. Indépendamment de cette considération, il est égale-

ment prouvé que la présence de métaux étrangers de même que la plus ou moins forte acidité de la solution, exercent une certaine influence sur la formation du zinc spongieux.

Foerster et Gunter, d'un avis différent de celui de Siemens, pensent au contraire que la formation de l'éponge de zinc serait due à de l'oxyde de zinc qui serait précipité à la cathode.

La polarisation de son côté est un inconvénient non moins sérieux que le précédent, puisqu'elle anéantit une partie notable de l'énergie électrique mise en jeu; de nature essentiellement physico-chimique, elle peut être plus ou moins atténuée en modifiant les degrés de concentration, d'acidité et la température des électrolytes, ou en créant au sein même des liqueurs des réactions secondaires capables de s'opposer à sa formation.

Ces différents moyens ont été tour à tour utilisés dans les nombreux procédés imaginés en vue de la production électrolytique du zinc, procédés dont nous allons maintenant entreprendre la description.

Le premier essai sérieux date de 1872 : c'est celui de Mijers. A cette époque, Mijers prépara d'assez grandes quantités de zinc en se servant d'une solution de sulfate de zinc dans le sel ammoniac, solution qu'il soumettait ensuite à l'action du courant électrique. L'électrode positive était constituée par une plaque de zinc et l'électrode négative par un morceau de cuivre en forme de T. Le courant était fourni par deux éléments Bunsen : dans ces conditions, l'on voyait le morceau de cuivre se recouvrir rapidement d'une couche de zinc, tandis qu'aux extrémités du T. apparaissaient des cristallisations arborescentes du métal.

Mais à vrai dire ce n'était là qu'un essai de laboratoire; et la première et réelle application industrielle date de 1881. Elle eut pour auteur un Français, Lambette-Doucet. Ce dernier attaquait la blende préalablement grillée par l'acide chlorhydrique ou le chlore; par lavage il obtenait des liqueurs concentrées, dont il éliminait le fer, à l'aide d'oxydants tels que le chlore, l'acide nitrique, le bioxyde de manganèse ou les nitrates. Puis il soumettait la liqueur ainsi purifiée à l'électrolyse, avec des anodes en charbon ou en bioxyde de manganèse aggloméré et des cathodes en zinc. Le procédé fut exploité pendant environ deux ans par l'inventeur; mais il fut vite délaissé, car on reconnut que les résultats étaient loin d'être satisfaisants. En effet, la résistance de l'électrolyte était

énorme, très fréquemment les agglomérés se désagrégeaient, et les diaphragmes en papier ou en parchemin étaient rapidement attaqués par le chlore.

Le procédé de Létrange, breveté en juillet 1881, marque déjà un certain progrès et montre que son auteur avait mieux compris le problème que Lambette Doucet, quoique les résultats qu'il ait fournis fussent encore médiocres. Néanmoins ce procédé a conservé une célébrité assez grande, tous les traités de chimie en font une mention importante, car c'est lui qui marque réellement le début de l'industrie électrochimique du zinc.

Dans le procédé Létrange, les blendes étaient d'abord grillées à basse température à seule fin de les transformer en sulfate et oxyde de zinc, puis elles étaient soumises à un lessivage méthodique par l'acide sulfurique dilué dans des réservoirs en maçonnerie revêtus d'asphalte et communiquant entre eux. La solution obtenue, neutralisée par de la calamine était électrolysée après en avoir éliminé le fer. Létrange employait comme cathodes de minces feuilles de zinc, de cuivre ou de laiton poli. Les anodes étaient en platine, en plomb ou en charbon. Les cuves à électrolyser étaient constituées par de longs bassins séparés à l'intérieur par des cloisons poreuses entre lesquelles alternaient les anodes entourées de minerai et les cathodes. Les liqueurs devenues acides étaient évacuées par des tuyaux et servaient à l'épuisement de nouvelles quantités de minerai. Quand la cathode s'était recouverte d'un dépôt de zinc de 5 mm., on la retirait et on la grattait.

Létrange avait aménagé ce procédé dans deux de ses usines, à St-Denis et dans le Var. Les résultats, au premier abord, parurent favorables, la dépense en charbon n'étant que de 2 kgr. 100 par kgr. de zinc produit, tandis que les procédés métallurgiques en usage nécessitaient l'emploi de 2 kgr. de charbon de réduction et 9 kgr. 8 de charbon de chauffage. Mais cet avantage n'avait aucune valeur si l'on considère les multiples inconvénients inhérents au procédé: désagrégation rapide des anodes en charbon, cassage fréquent des cloisons poreuses par suite de la pression du minerai et surtout grande perte de temps pour retirer, gratter et changer les cathodes. En outre, l'expérience a montré qu'il fallait 2,6 chevaux-heure pour libérer un kilogramme de zinc, tandis que par la méthode de Létrange il en fallait 4.

Cependant, le procédé, quels que soient les ré-

sultats médiocres qu'il ait fournis, dénote une certaine hardiesse de la part de son auteur, à une époque où l'électrometallurgie ne faisait que prendre naissance.

La même année que Létrange, un Allemand, Luckow, essaya de suspendre dans un bain constitué par une solution concentrée de chlorure de zinc un mélange de blende et de coke contenu dans des caisses à claire-voie. Les résultats qu'il obtint ainsi furent défectueux et le procédé fut abandonné presque aussitôt sans avoir eu d'applications.

Kilian, en 1883, fut le premier qui s'occupa sérieusement de la préparation électrolytique du zinc pur, en cherchant à approfondir les conditions dans lesquelles se forme le zinc spongieux et à éviter sa formation. Son procédé est bien loin d'être parfait, mais on voit que l'auteur a accompli un réel progrès sur ses prédécesseurs.

Kilian, au cours de ses recherches, constata qu'en employant des solutions concentrées et une densité de courant variant avec le degré de concentration de l'électrolyte, on obtenait du zinc compact et qu'il ne se dégageait plus d'hydrogène à la cathode. Les divers essais qu'il entreprit dans cette voie l'amènèrent à conseiller l'emploi de solutions de sulfate de zinc de densité 1,38 et des électrodes en zinc.

Ce fut également en 1883, que deux autres Allemands, Blass et Miest, essayèrent toute une série de dispositifs dont, le fond était le même pour tous, et qui ne donnèrent que de mauvais résultats. Blass et Miest ne grillaient ni ne lessivaient le minerai. L'électrolyte était constitué par un azotate dans lequel ils mettaient le minerai, soit renfermé dans des sacs, soit aggloméré, soit même simplement maintenu en suspension. Dans ces conditions, il est facile de concevoir qu'il se produisait des réactions, le soufre s'amassait en dépôts considérables et gênants autour de la cathode. Il était en outre très difficile de reconnaître le moment précis où tout le métal s'était déposé et, par suite, la fin de l'opération. Enfin, la pression fournie par les grains de minerai était loin d'être suffisante pour produire un contact convenable. Si l'on ajoute encore à ces nombreux inconvénients que les manipulations étaient très coûteuses par suite de la vidange et du remplissage des cuves, on comprendra aisément que les auteurs aient abandonné bientôt de tels procédés.

Marchèse, puis Thiollier, essayèrent des dispo-

sitifs analogues en mettant le minerai dans des caisses en tôle ou en les mélangeant à du charbon, mais ils ne furent pas plus heureux que Blass et Miest. Rösing reliait le minerai au pôle positif et employait comme électrolyte une solution de sel marin se renouvelant sans cesse.

De nombreuses et diverses tentatives furent encore faites jusqu'en 1892, d'ailleurs sans succès, et ce ne fut guère qu'à partir de cette année que les résultats obtenus présentèrent de l'intérêt.

Nous avons vu au début de cet exposé que l'une des principales difficultés rencontrées par les divers inventeurs, était de vaincre la résistance contre-électromotrice résultant de la polarisation.

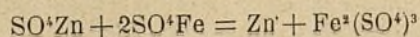
En 1892, Cassel et Kjellin, de Stockholm, à la suite de leurs études sur l'électrolyse du zinc, conseillèrent l'emploi du sulfate de fer comme dépolarisant. Ils employaient comme cathode une plaque de zinc, l'anode, en fer, était séparée de la cathode par une cloison poreuse. Le compartiment de la cathode contenait du sulfate de zinc, celui de l'anode, du sulfate de fer.

Le procédé de Cassel et Kjellin a une importance capitale dans l'histoire de l'électrometallurgie du zinc, car beaucoup d'inventeurs en ont tiré parti en le modifiant suivant leurs idées. Le fait est qu'il présente de réelles qualités, et que l'idée qui en fait la base est ingénieuse. D'ailleurs, les auteurs en furent très satisfaits.

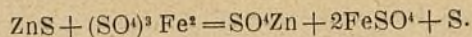
En effet, l'emploi d'anodes solubles a pour but de prévenir le dégagement d'oxygène et d'hydrogène pendant l'électrolyse, en retenant l'acide mis en liberté. De ce fait, la différence de potentiel est considérablement abaissée. Le seul reproche important qu'on peut lui faire est l'emploi de cloisons en terre poreuse.

S'inspirant des mêmes idées que Cassel et Kjellin, Siemens, que l'on a, à juste titre surnommé le pionnier de l'électrolyse, conseilla, en 1892, de traiter le sel de zinc, sulfate ou chlorure par un sel ferreux, en présence d'anodes insolubles et de diaphragmes non poreux, permettant seulement le passage du courant sans laisser passer la solution.

La réaction qui se passe est la suivante :



Le sel ferreux est transformé en sel ferrique, lequel jouit de la propriété de dissoudre le zinc des blends grillées, en formant du sulfate de zinc et du sulfate de fer, qui peut ainsi servir indéfiniment.



Poursuivant la série de leurs recherches, les frères Siemens, partant de cette idée que la formation du zinc spongieux était due au composé ZnH_2 , prenant naissance sous l'action de l'hydrogène naissant produit à la cathode sur le dépôt métallique formé, cherchèrent à faire absorber cet hydrogène, en vue d'éviter la formation de l'éponge de zinc. Les halogènes leur étaient tout indiqués dans ce but et les auteurs conseillèrent d'ajouter à la solution de sulfate de zinc, soit une solution faible de chlore, brome ou iode, soit une solution d'acide hypochloreux ou hypobromeux, soit de saturer de chlore ou de brome gazeux, l'électrolyte, soit d'y ajouter des produits organiques de substitution du chlore, tels que les chlorhydrines de la glycérine et des autres glycols.

Les quantités à employer de ces corps étaient relativement faibles et n'avaient aucune influence sur la cathode, mais la condition indispensable de réussite était que l'électrolyte devait toujours présenter la réaction de l'halogène libre ou de la combinaison halogénée. Le métal obtenu ainsi présente une belle couleur blanc d'argent et il n'est jamais souillé d'éponge grise de zinc.

Au cours de leurs laborieuses études, les frères Siemens remarquèrent de plus que si l'on vient à communiquer à l'électrolyte un mouvement rapide de circulation, on évite la formation de l'éponge de zinc. Comme moyen de circulation, ils firent usage de l'air sous pression. Celui-ci, refoulé par une pompe, arrive dans les cuves par la partie inférieure, et détermine au sein du liquide une sorte de bouillonnement continu. Les cathodes en zinc sont séparées des anodes en charbon ou en plomb par des cloisons en bois n'atteignant ni le fond des cuves, ni le niveau de la surface du liquide. L'air sous pression, arrivant par le bas par un tuyau perforé, fait monter le liquide au-dessus des cloisons, lui communiquant ainsi un mouvement de circulation dont on peut régler la rapidité à volonté. Ce courant d'air a de plus l'avantage d'oxyder les impuretés du bain.

L'électrolyte était constitué par une solution de sulfate de zinc à 10° Bé, additionnée de 5 à 10 gr. d'acide sulfurique par litre. La quantité d'air envoyée était de 1 mètre cube par heure et par cathode.

Höpfner, en 1894, indiqua un procédé à peu près analogue. Il employait comme électrolyte une so-

lution de chlorure de zinc purifiée et débarrassée des métaux étrangers. La cathode était fixée à un axe tournant à une certaine vitesse et lui communiquant ainsi un mouvement de rotation plus ou moins rapide.

Les succès obtenus par Siemens encouragèrent les industriels et les inventeurs, et, chaque année, de nombreux brevets furent pris. Parmi les multiples procédés qui se sont succédés depuis 1894, nous ne citerons que les plus intéressants.

En premier lieu vient celui d'Otto Lindemann, qui consiste à employer une solution de sulfate de zinc tenant en suspension du sulfure de zinc. La solution de sulfate de zinc marque 37-38° B. et est préalablement débarrassée des métaux précipitables par le zinc. Elle est contenue, dans un bac cubique garni de plomb. On commence par saturer cette solution d'hydrogène sulfuré, le sulfure de zinc se précipite et tombe au fond. Quand le volume du précipité cesse d'augmenter, c'est-à-dire quand il a atteint le $\frac{1}{3}$ ou le $\frac{1}{4}$ de la hauteur du bac, on décante, et on remplace le liquide décanté par une solution neutre de sulfate de zinc, puis on soumet à l'électrolyse en maintenant le sulfure de zinc en suspension à l'aide d'agitateurs qui communiquent en même temps à l'électrolyte un mouvement rapide de circulation. Ce procédé présente certainement un point de vue intéressant en ce sens que le sulfure de zinc en suspension exerce une influence sur l'état d'aggrégation du métal, mais il n'empêche par l'enrichissement de la liqueur en acide sulfurique et on doit de temps en temps y rajouter du sulfure de zinc.

Le procédé de l'Electricität Aktien-Gesellschaft qui date également de 1894, ne comporte pas de diaphragmes. Il consiste à électrolyser une dissolution d'hydrate de zinc dans le chlorure ou sulfate de zinc ou dans un mélange des deux à des températures comprises entre 50° et la température d'ébullition de ces liqueurs. Les solutions neutres ou légèrement acides de chlorure de zinc sont maintenues à l'ébullition pendant 10 minutes puis électrolysées à chaud avec un courant de 100 ampères par mq. d'électrode. Le zinc se dépose sous une forme compacte et cohérente à la cathode, tandis que de l'oxygène se dégage à l'anode insoluble.

Le procédé d'Ashcroft, en 1896, exploité par la The sulphide Corporation est à peu près semblable. Il consiste à ajouter à l'électrolyte des oxysels qui absorbent le chlore et l'acide sulfurique mis en

liberté, le métal ainsi obtenu est compact. Pour former les oxysels on ajoute à la solution chaude de l'oxyde de zinc; l'électrolyse a lieu à chaud.

Lorenz en 1896; indiqua un procédé qui permet d'éviter la formation du zinc spongieux, en électrolysant du chlorure de zinc fondu à une température suffisamment élevée pour que le métal soit fondu. La tension est ainsi notablement diminuée. Le chlore qui se dégage à l'anode, passe sur du coke au rouge produisant ainsi de l'acide chlorhydrique qui sert à lessiver de nouvelles quantités de minerai. Ce procédé présente un côté pratique et industriel d'une réelle importance.

Dans ces dernières années, la question de la préparation électrolytique de zinc a de nouveau été l'objet d'études importantes. Quelques procédés nouveaux ont reçu des applications assez considérables, mais actuellement ils sont presque tous abandonnés. Toutes ces méthodes se ressemblent beaucoup d'ailleurs quant aux grandes lignes et elles ne diffèrent que par la nature du dissolvant du minerai ou par la construction de l'appareil électrolyseur.

Nous citerons comme l'objet des applications les plus importantes les procédés Ashcroft, Siemens et Halske, Dieffenbach, Nahnsen, Höpfner, Swinburne.

Le procédé Ashcroft, acheté et exploité par la The Sulphide Corporation a fonctionné en 1897 et 1898 dans la Nouvelle Galles du Sud et dans l'Essex. Le minerai préalablement grillé dans un four à reverbère était soumis à la lixivation à l'aide d'une solution de chlorure ou de sulfate ferrique. (Quand le minerai contenait plus de zinc que de plomb on faisait usage du chlorure, mais si au contraire c'était le plomb qui constituait l'élément dominant on employait le sulfate.) Dans ces conditions le zinc se dissout en donnant une solution neutre tandis qu'il se précipite de l'oxyde de fer. La solution ainsi débarrassée du fer était soumise à l'électrolyse dans ces cuves disposées en batteries de trois. Les cathodes étaient en zinc, en cuivre ou en laiton. Dans deux des cuves les anodes étaient solubles et en fer, tandis que dans la 3^e elles étaient en charbon. Ces cuves étaient reliées entre elles par des cloisons poreuses en amiante ou en parchemin ne descendant pas jusqu'au fond, de manière à permettre au liquide de circuler sans cesse.

Un tiers du zinc contenu est abandonné dans le compartiment des cathodes par la solution qui, au contact des anodes en fer, produit du bisulfite de

fer. Ce dernier sel au contact des anodes en charbon se trouve transformé en sulfate, qui rentre de nouveau en œuvre pour le lessivage des nouvelles quantités de minerai.

Le procédé Ashcroft, fut complètement délaissé en 1898, par la société qui l'avait acheté, et son abandon fut la cause d'un grand désappointement de la part des industriels et des capitalistes qui avaient fondé sur cette méthode de magnifiques espérances, à en juger par la réclame faite lors des premiers essais. Il est d'ailleurs très aisé de voir quelles sont les causes de cet insuccès et Ashcroft lui-même les a reconnues. Ce sont :

1° L'emploi absolument condamnable des diaphragmes poreux, se brisant fréquemment, s'encrassant rapidement et opposant en outre une grande résistance.

2° La précipitation et les amas d'oxyde de fer et de manganèse, obligeant à de nombreux arrêts et nettoyages.

3° Le système de circulation incomplet, le liquide ne pouvant passer que par le fond.

Le seul avantage du procédé à considérer résiderait simplement dans la faible quantité de force électro-motrice qui dans les premières cuves n'est que de 0,5 volt et de 1,5 volt dans la 3^e.

La méthode Siemens appliquée au traitement des minerais réfractaires de Brooken-Hill, quoique présentant assez d'analogies avec celle d'Ashcroft est cependant plus parfaite. Le minerai broyé, grillé et lessivé par de l'acide sulfurique étendu, ou par une solution acide de sulfate de zinc. La solution concentrée ainsi obtenue est soumise à l'électrolyse dans des cuves en bois avec des anodes en plomb et des cathodes en zinc, séparée par des cloisons poreuses ne descendant pas jusqu'au fond et recevant de l'air sous pression, laquelle addition d'air a pour but de maintenir le liquide en circulation. Dès que celui-ci contient plus de 100/0 d'acide libre, il est remis en œuvre pour le lessivage des minerais. Le dépôt ainsi obtenu est régulier et compact mais toutefois les résultats fournis n'ont pas dû être, satisfaisants, car à l'usine de Lake Illawara (Nouvelle-Galles du Sud) qui avait installé ce procédé, on y a renoncé pour le remplacer par un procédé purement chimique.

Le procédé Dieffenbach, qui fut installé en 1895 aux usines de Duisbourg pour le traitement des minerais de Siegen (Westphalie) paraissait devoir donner d'excellents résultats (en 1896, la production de ces usines s'élevait déjà à 90 tonnes par

mois), mais il est fort probable que l'on a reconnu que les frais étaient plus élevés que dans le procédé métallurgique usuel, en tous cas, plusieurs auteurs allemands ont signalé l'abandon de cette méthode l'an dernier. Elle consistait à traiter la pyrite grillée, par une solution de chlorure de zinc, que l'on soumettait ensuite à l'électrolyse dans des cuves de construction spéciale, sur lesquelles on n'a eu que des indications peu précises, le procédé ayant été tenu secret.

Actuellement quelques procédés fonctionnent encore, notamment en Allemagne et en Autriche.

Celui de Nahnsen établi à l'usine de Lépine en Silésie, consiste à employer comme électrolyte une solution de sulfate double de magnésie et de sodium c'est à peu près la seule indication que l'on possède sur la marche de cette usine.

Le procédé de Hoepfner qui fonctionne sur une assez grande échelle en Autriche, en Allemagne et en Angleterre, est l'un de ceux qui paraissent avoir le plus de valeur. L'électrolyte est une solution de chlorure de zinc contenant du chlorure de plomb ou de sodium. Les cuves d'électrolyse sont séparées par des diaphragmes de construction spéciale tenue secrète. Les anodes sont en plomb ou en charbon. Quant aux cathodes elles sont en zinc, de forme ronde, et sont animées d'un mouvement de rotation. Leur disposition particulière, aurait pour but, suivant Hoepfner de remédier à tout les inconvénients rencontrés jusqu'alors dans la préparation du zinc par l'électrolyse. L'opération a lieu à chaud. Le métal produit renferme 99,70 0/0 de zinc pur.

Il faut encore signaler la méthode de Fry en exploitation près Manchester; consistant à dissoudre de l'oxyde de zinc dans du chlorure de zinc fondu, et à soumettre ce mélange à l'électrolyse ignée : puis celle de Hernek, installée près de St-Petersbourg et fournissant environ 700 tonnes par an, mais sur laquelle on n'a aucune donnée précise ; enfin les procédés Stepanow, et de Swinburne.

Stepanow emploie de grandes cuves rectangulaires dans lesquelles il dispose dans le sens vertical, les anodes en plomb ou autres substances conductrices, recouvertes de feuilles d'argent, et les cathodes en aluminium.

Le procédé de Swinburne est un procédé par voie sèche, dans lequel le minerai fondu à l'aide de divers fondants est électrolysé, il permettrait une séparation méthodique de l'argent, du plomb et du

zinc. A en juger par les premiers rapports, il donnerait d'excellents résultats.

En terminant, il nous faut mentionner un procédé très intéressant, breveté tout récemment par Ronbschensky. En employant des anodes en plomb et en ajoutant un peu de chlorate à l'électrolyte on obtient de l'anode, du peroxyde de plomb et à la cathode du zinc de qualité supérieure. Si l'on remplace le chlorate par du chromate, on a comme toujours du zinc à la cathode, tandis qu'il se forme à l'anode du chromate de plomb produit qui, étant donné ses nombreux usages en peinture, pourrait avantageusement être vendu comme sous-produit.

En résumé, l'industrie électrochimique du zinc tout en ayant fait de remarquables progrès depuis l'époque où elle a pris naissance, n'est pas encore entrée réellement dans le domaine de l'industrie, la principale cause de cette insuccès, serait due, de l'avis de la plupart des électrométallurgistes, à son prix de revient encore trop considérable, du métal obtenu et son succès serait intimement lié à la récupération du sous-produit, qui pour les deux procédés les plus perfectionnés (Hoepfner et Drefenbach) est le chlore.

Il n'est pas douteux que dans un prochain avenir la question se trouve résolue et que la fabrication du zinc par l'électrolyse atteigne un développement semblable à celui obtenu dans le traitement électrochimique du minerai de cuivre.

R. ROBINE et M. LENGLEN.

MÉTALLURGIE

ENRICHISSEMENT DES MINERAIS DE FER

C'est avec les magnétites et les hématites rouges pesantes que les moyens d'enrichissement sont appliqués avec le plus de profit ; toutefois avec les derniers perfectionnements apportés à l'électrometallurgie, cet enrichissement ne se pratique pas seulement sur ces minerais. Actuellement, pour accroître la teneur du fer dans les minerais, on emploie le « lavage » qui est le plus ancien procédé et la « séparation magnétique » qui est le plus important.

I. — Lavage et Debourbage

Les sables contenant du fer magnétique (tailings) sont quelquefois lavés à la main dans l'Inde,

la Suède, le Canada et ailleurs ; mais ce procédé n'est suivi que sur une très petite échelle. Dans les collines du Khasi (Inde) le minerai se présente sous forme d'un sable fin contenant des cristaux microscopiques d'oxyde de fer titanifère distribués d'une façon régulière dans la masse du granit décomposé. Cette roche tendre et très facile à désagréger n'est ni creusée à la mine, ni extraite d'une carrière mais les femmes du Rhasi, pendant la saison des pluies, l'entraînent simplement au râteau dans le faible courant d'eau qui s'écoule le long d'un petit canal à la partie inférieure de la roche d'où se détache le minerai. A Malabar, on a affaire à un schiste décomposé friable. Les naturels l'écrasent avec un gros marteau de bois et lavent à l'eau la poudre ainsi produite dans une auge de bois pour en séparer la magnetite plus pesante. A part ces exemples, partout où le lavage du minerai s'opère encore, des dispositifs mécaniques ont été introduits pour diminuer les frais de main-d'œuvre et réduire le temps des opérations.

Les différents appareils de concentration peuvent être repartis en trois classes : les caisses-cribles (jigs) ; les patouilletts et les trommels débourbeurs.

Dans sa forme la plus simple, un « jig », consiste en une caisse en bois munie d'un fond percillé.

Le minerai est placé à l'intérieur et le tout est immergé dans l'eau. Un mouvement de va-et-vient est donné aux particules de minerai soit en secouant la caisse, soit en pompant l'eau : Ces particules ainsi agitées, continuellement en suspension dans l'eau se déposent suivant leur densité relative et peuvent alors être séparées. A Norberg, en Suède, les minerais consistant en hématites rouges avec une certaine proportion de magnétite et de quartz ont été enrichis, sur une grande échelle, en les écrasant d'abord avec un broyeur en pierre et en les triant au moyen des cribles d'un trommel conique. Le minerai après ce soigneux triage était traité dans des « jigs » et la poudre métallique était transformée en briquettes avec environ 10 % de chaux. Après quelque temps d'exposition ces briquettes devenaient très dures et très propres à la fusion.

Le patouillet se compose d'une caisse demi-cylindrique remplie d'eau dans laquelle tourne l'arbre d'une roue hydraulique qui met en mouvement des bras de fer qui agitent le minerai.

Le laveur de minerai « Thomas » est constitué

par une auge de 7 m. 60 de long. 1 m. 50 de large et 0 m. 60 de profondeur. Le minerai passe dans cette auge et se trouve continuellement en mouvement grâce à la rotation de deux arbres qui peuvent être engrenés ensemble et qui obligent le minerai à tomber sur le fond incliné de l'auge.

L'argile reste alors en suspension et est entraîné en aval par l'eau vers un réservoir de dépôt à la suite de l'auge.

Avec un tel dispositif et environ 172 litres d'eau par minute et 15 chevaux de force on peut laver 7.112 kilog de minerai par jour. Le lavage des minerais s'opère sur une plus grande échelle que partout ailleurs dans la Virginie, la Georgie, Alabama et Tennessee.

II. — Séparation Magnétique

Lorsque la différence du poids spécifique des différentes substances qui composent un gisement métallique est très petite et lorsque des laveuses ne peuvent être installées à cause du manque d'eau on peut procéder à la séparation magnétique.

L'enrichissement magnétique a été introduit, il y a peu d'années, dans le traitement des minerais au Lac Supérieur en Amérique et des magnétites de Suède, etc...

Il a été exposé pour la première fois par Chénot dans son brevet de « 1854 » en vue de la production directe de l'acier.

Cependant aucun détail n'avait été donné au sujet de l'appareil qu'il employait.

« De la limaille de cuivre avait été d'abord séparée du fer à l'aide d'une machine dans laquelle on faisait usage de deux « électro-aimants permanents. »

Cependant Chénot proposa l'application de ces électro-aimants ainsi disposés pour le triage du minerai d'une façon continue.

De cette époque date la première application industrielle faite par M. Sella au Piémont en vue d'utiliser les propriétés des électro-aimants à l'enrichissement des minerais contenant du fer. Le trieur Sella appartient à la catégorie des appareils à production discontinue qui nécessitent l'interruption du courant pour permettre au minerai de se détacher des pôles.

Au contraire les appareils magnétiques employés de nos jours pour l'enrichissement sont en général à production continue, c'est-à-dire que les électro-aimants sont excités pendant toute la durée de

la marche. Le minerai à concentrer est d'ordinaire constitué par le déchet produit à la mine ; il se trouve dans un état de division suffisamment fin.

Quelquefois on grille le minerai avant de le passer dans l'appareil magnétique de concentration. Dans certains cas il est lavé et tamisé aussi fin qu'il est nécessaire pour le traitement.

Cet état de finesse dépend en partie de la nature du minerai et aussi du degré de concentration que l'on désire, une pulvérisation plus énergique étant nécessaire pour obtenir une purification plus grande.

Les mailles des cribles employés pour différentes espèces de minerai peuvent être chacune à une distance variant de 1 mm. 7 à 3 mm. 1.

Actuellement de nouvelles machines sont en marche. Elles diffèrent entre elles par des détails de construction et possèdent toutes des électro-aimants d'une très grande puissance.

Dispositifs employés.

Les dispositifs employés pour le traitement du minerai sont autant que possible automatiques d'un bout à l'autre et les frais de broyage de concentration et de chargement sur les wagons, pour se tenir dans des conditions avantageuses, ne doivent pas dépasser 0,90 par tonne.

Il est préférable spécialement avec des minerais finement divisés, de ne pas faire tomber le minerai directement sur le séparateur, mais de l'obliger à passer près des électro-aimants, soit pendant qu'il est transporté sur une courroie (trieurs M. G. Conkling, Wetherill) soit pendant qu'il est lancé par la force centrifuge contre les parois d'un tambour creux auquel sont fixées extérieurement quatre électro-aimants (trieur Elliott). Quelquefois le minerai est en suspension dans un courant d'eau (Appareil électro-centrifuge Alexander et trieur Héberlé). De cette façon on réalise une séparation plus satisfaisante que lorsque le minerai tombe sur le séparateur, car dans ce dernier cas la matière est simplement retenue contre les électro-aimants.

La séparation est encore plus complète quand on fait usage de courants de haute puissance et que le minerai cru est aussi éloigné des électro-aimants qu'il est possible pour subir un traitement efficace.

La concentration magnétique non seulement supprime une proposition considérable de la gangue, en donnant ainsi une plus-value intrinsèque

au minerai et en réduisant le coût du transport, mais elle a de plus l'avantage d'éliminer une grande partie du phosphore et dans quelques cas le soufre présent dans le minerai primitif.

En pratique c'est la seule méthode d'élimination du phosphore, qui ait été employée sur une grande échelle et avec beaucoup de succès pour les minerais ; et il est établi que lorsque le soufre est présent sous-forme de pyrites, on peut plus facilement l'éliminer au moyen des appareils concentrateurs magnétiques que par le grillage.

Voici les résultats obtenus en Amérique aux Mines Benson par l'emploi du séparateur magnétique « Monarch » :

| | Minerai cru | Après concentration | Résidus |
|--------------|-------------|---------------------|---------|
| Fer 0/0..... | 45,48 | 61,40 | 5,60 |
| Phosphore... | 0,158 | 0,042 | 4,25 |

Dans le cas présent les résidus formaient les 25 0/0 du poids primitif du minerai traité.

Trieurs magnétiques

Depuis le trieur Sella, l'électrometallurgie a fait d'intéressants progrès dans la construction des séparateurs magnétiques (concentrators).

En 1889, Edison faisait breveter le type le plus simple de ces appareils. Le minerai à trier est placé dans une auge supérieure dont le fond est percé d'une série de trous disposés sur une ligne perpendiculaire au plan de la figure. Le minerai s'écoule par ces orifices et tombe devant le pôle d'un électro, qui fait dévier les parties magnétiques qui sont reçues à droite, tandis que la gangue tombe à gauche.

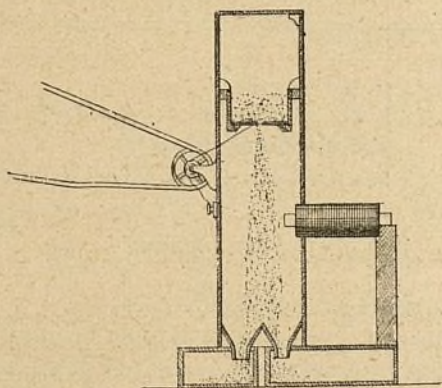


Fig. 1. — Trieur électromagnétique Edison (1889)

Le fond de l'auge est relié à une série de points fixes par des cordes tendues sur un cylindre tour-

nant. Le broutement des cordes sur le cylindre imprime au fond de l'auge une trépidation qui facilite l'écoulement du minerai. Lorsque la gangue renferme des parties siliceuses ou phosphoreuses très légères un courant d'air à la sortie de l'auge est employé à les entraîner à l'extérieur.

Cet appareil ne donnait qu'une utilisation médiocre de l'attraction magnétique et en 1892 Edison faisait breveter un perfectionnement de son premier séparateur et, faisant agir sur le minerai les deux pôles de l'électro. L'appareil comporte un tambour mobile devant l'orifice d'une trémie et entraînant par sa rotation le minerai qui tombe devant les pôles d'un électro aimant. Les parties non magnétiques suivent la verticale, tandis que les parties chargées de fer sont attirées par le pôle horizontal et suivent une trajectoire oblique pour se rendre dans le compartiment de droite : l'autre pôle est incliné de façon à être à peu près parallèle à la direction du jet et placé à une distance telle qu'il ne puisse toucher le minerai, tout en maintenant la direction de la trajectoire.

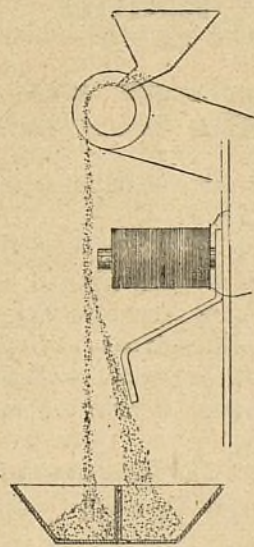


Fig. 2. — Trieur Edison (1892)

Le trieur Sauders et Thomson est basé sur le même principe.

Le séparateur Sautter et Harlé qui fonctionne aux mines Friedrichsseggen est d'une construction particulière. Le minerai s'écoule de la trémie par la vanne qui se termine par la paroi inclinée de droite pour tomber sur le secoueur qui, légèrement incliné l'amène au tambour de bronze garnis d'électros. Les parties magnétiques entraînées par

la rotation sont reçues dans le compartiment de droite situé au-dessous du tambour, tandis que le

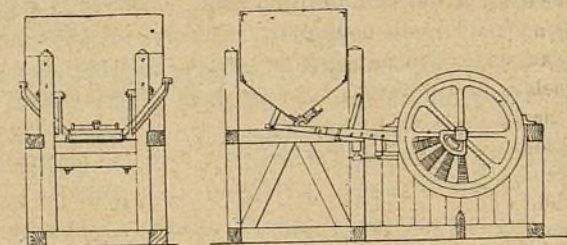


Fig. 3. — Trieur Sautter et Harlé

compartiment de gauche reçoit la gangue du minéral de fer. La maison Sautter et Harlé a abandonné l'exploitation de cet ingénieux appareil.

(A suivre).

L. FABRE.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES

Noirs kryogène BN, BNA, GN, BNC, (par Badische Anilin et Soda Fabrik)

Ces colorants complètent la série des noirs au soufre de la B.A.S.F.

La marque BN est la plus rougeâtre, se rapprochant de l'ancien noir kryogène B, tout en « bronzant » moins, étant plus résistant au frottement et donnant un beau noir sans « avivage » ultérieur.

La marque BNA ressemble le plus au noir d'aniline (par oxydation) comme ton et plénitude de nuance.

La marque GN fournit un beau noir foncé bleuâtre et par là de beaucoup supérieur à l'ancien noir kryogène G.

La marque BNC donne des noirs foncé tirant sur le vert.

Ces noirs résistent sans avivage au frottement par contre l'avivage rationnel rend la nuance plus belle et assouplit le coton.

L'avivage en outre a le mérite lorsqu'on emploie des solutions alcalines de faire disparaître du fil les dernières traces d'acides ou de sels acides, cause déterminante de putréfaction.

De même l'oxydation ultérieure (cuivrage, chromage, etc.) tout en n'étant pas indispensables

avec les colorants sulfurés augmente la solidité de la nuance à l'emmagasinement.

Mode d'emploi. — Monter le bain initial pour 45 kil. de fil de coton :

9 kil. (= 20 0/0) de colorant.

4 kil. 500 (= 10 0/0) de sulfure de sodium.

4 kil. 500 (= 10 0/0) de soude Solvay.

22 kil. 500 (= 50 0/0) de sel de cuisine (sel marin, sel gemme) ou :

22 kil. 500 à 27 kil. (= 50 à 60 0/0) de sulfate de soude calciné ou le double de sel de Glauber Cristall. 800 à 900 litres d'eau.

On donne au coton débouilli et essoré, qu'on a introduit dans le bain chaud quelques « lisses », opération qu'on recommence toutes les dix minutes. — Pour obtenir des nuances parfaitement unies, veiller à ce que les écheveaux soient complètement immergés. — On teint pendant 1 heure presqu'au bouillon, puis on tord sur le bain. — Avec un peu d'habitude les pertes n'excèdent pas les 10 0/0 du bain. — Un essorage ou une triple torsion à la cheville réduit encore une perte de liquide. — On rince à fond et procède à l'oxydation de l'une des trois manières suivantes :

1° 0 kil. 900 (= 20/0) de bichromate de potasse.

0 kil. 900 (= 2 0/0) de sulfate de cuivre.

1 kil. 350 (= 3 0/0) d'acide acétique à 6° Bé.

1/2 heure d'immersion à 60°

ou bien :

2° 0 kil. 900 à 1 kil. 350 (2 à 3 0/0) de sulfate de cuivre.

0 kil. 900 à 1 kil. 350 = (2 à 3 0/0) d'acide acétique à 6° Bé.

1/2 heure d'immersion à 60 C, à tiré d'eau à froid.

ou bien :

3° 0 kil. 900 à 1 kil. 350. = (2 à 3 0/0) de sulfate de cuivre.

3 kil. 6 à 5 kil. 4 = (8 à 12 0/0) d'alcali volatil.

1/2 heure sur bain tiède tout au plus

Au sujet de cette troisième méthode, il y a lieu de remarquer que l'on doit ajouter de l'alcali volatil en quantité nécessaire pour redissoudre totalement le précipité formé tout d'abord ; on obtient ainsi une liqueur bleue limpide. — On peut éviter l'emploi de l'alcali volatil en « lissant » le fil pendant un quart d'heure dans la solution de sulfate

de cuivre — le cuivre se fixant ainsi presque intégralement sur le coton après quoi on ajoute au bain une solution de 0 kil. 900 à 1 kil. 35 (= 2 à 3 0/0) de soude Solvay, on donne quelques « lisses, » sèche sans rince ou aviver. En ce qui concerne l'avivage, qui suit l'oxydation, on l'opère de la manière suivante: Bien faire cuire ensemble 450 gr. de fécule ou de farine de pommes de terre et 450 gr. de saindoux, pour verser ce mélange dans le bain d'avivage à 60° ou 70° C et y manœuvrer le coton cinq ou six fois. — Il est bon d'ajouter en sus au bain d'avivage de petites quantités d'huiles pour rouge turc.

Si on veut éviler l'avivage, on rince le coton dans une eau renfermant un peu de carbonate de soude, d'huile pour rouge turc, etc.

Si on veut éviter l'avivage, on rince le coton dans une eau renfermant un peu de carbonate de soude, d'huile pour rouge turc, etc.

Remarques. — Teinture sur vieux bain: Pour chaque mise de 75 kil. de fil, ajouter au bain:

4 kil. 500 (= 10 0/0) de colorant.

2 kil. 500 (= 5 0/0) de sulfure de sodium.

450 gr. (= 1 0/0) de soude Solvay.

2 kil. 250 (= 5 0/0) de sel cuisine ou 2 kil. 250 à

2 kil. 500 2 kil. 700 de sulfate de soude calciné.

La dissolution du colorant se fait en le mélangeant avec les quantités indiquées de sulfure de sodium et de soude Solvay, puis l'arrosant d'eau bouillante.

Bien entendu les recettes ci-dessus ne sont données qu'à titre d'indication et n'ont rien d'absolu.

N. CHERCHEFFSKY.

BIBLIOGRAPHIE

Oxydation des alcools par l'action de contact, par M. J. A. TRILLAT, Directeur du service d'analyse à l'Institut Pasteur. — Paris. 1 vol. de 208 pages.

Voici un volume de recherches, excessivement intéressant, et qui témoigne hautement des tendances d'une grande partie de la chimie organique moderne.

Grâce à la théorie atomique qui a permis de mettre en évidence les groupements moléculaires qui caractérisent les diverses fonctions, de montrer les rapports que ces fonctions ont entre elles et d'essayer d'expliquer, par des formules schématiques, le mode de constitution des

différents corps, la chimie organique s'est constituée rapidement en un corps de doctrine, qui a permis d'enfanter une foule de produits nouveaux dont la description comprend des volumes nombreux.

Aujourd'hui il apparaît à certains savants qu'il y a quelque chose de plus utile à faire que d'encombrer les collections de produits n'ayant qu'un intérêt purement théorique. Ces savants se sont aperçus qu'un grand nombre de ces produits, carbures, alcools, aldéhydes, éthers, acides, matières grasses et azotées, résines, etc., sont produits, en grande abondance parfois, par la cellule végétale en particulier, sans que nous sachions rien ou peu de chose du processus de leur formation, et ils se sont avisés d'étudier ce processus, c'est-à-dire de s'attaquer à la grande inconnue que présente le problème de la vie. On peut déjà voir, par les résultats obtenus, que la philosophie naturelle trouvera son compte à ce mode de travail, et que les applications industrielles, qui sont la fin nécessaire de la science chimique, y gagneront certainement dans un avenir prochain.

Dans cet ensemble rationnel d'enseignement qui constitue l'Institut Pasteur, deux savants se sont déjà rencontrés qui ont apporté dans cette voie leur contingent de découvertes: je veux parler d'Etard, avec ses travaux sur les chlorophylles et de Gabriel Bertrand dont les belles études sur les oxydases sont maintenant devenues classiques.

Voici qu'un troisième chef de service de cet établissement, M. Trillat, dont la réputation n'est plus à faire, s'attaque à son tour à cette question. C'est la réaction bien connue d'oxydation de l'alcool méthylique au contact d'une spirale de platine chauffée qui l'a attiré sur ce terrain. Il a repris l'étude de cette réaction, en a réglé les conditions d'expérience parfaite, et après l'examen des produits obtenus, a été amené à penser qu'un grand nombre des produits élaborés dans la cellule végétale d'une part, au cours des manipulations industrielles, d'autre part, pourraient bien être formés par la simple action de contact à l'intérieur des pores du substratum. Cette raison a entraîné M. Trillat à étudier l'action de contact sur les alcools mono et plurivalents, sur les hydrocarbures et les composés azotés.

C'est son étude sur les alcools que l'auteur nous présente aujourd'hui. Au point de vue industriel, elle éclaire d'un jour nouveau les réactions qui se passent au cours du vieillissement des eaux-de-vie et des alcools. Au point de vue de la biologie, elle fait entrevoir à l'horizon une série de conclusions qui fait qu'on attendra avec impatience les études ultérieures que M. Trillat nous promet et qu'on lira avec intérêt cet ouvrage qui leur sert d'introduction et qui a fait l'objet de sa thèse de doctorat.

E. F.

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Industries chimiques des produits minéraux et organiques

Réaction du prussiate rouge et des chlorates solubles sur les sels de chromé. — G. SAGET. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} novembre 1901).

Note sur un nouveau système de gravure pour rouleaux d'impression, par photographie avec écran. — J. DÉPIERRE. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} novembre 1901).

On photographie le dessin à graver en utilisant un écran ayant de cinq à six rayures par millimètre, on place la pellicule obtenue par les procédés ordinaires sur le rouleau parfaitement tourné et enduit préalablement d'une façon bien régulière de gélatine bichromatée. Après l'insolation nécessaire on enlève la pellicule, on lave à l'eau additionnée d'un peu de colorant pour mieux faire remonter l'image. On sèche et on place à la flamme d'un bec de gaz qui charbonne. On ronge ensuite et après lavage on donne un dernier polissage. Le rouleau est prêt pour l'impression. Si le dessin comporte plusieurs rouleaux, il y a naturellement autant de pellicules que de couleurs à reproduire. Il est assez curieux de noter que les picots ne se voient pas du tout sur le dessin. Voir à ce sujet l'échantillon joint à l'article.

A. B.

Nouvelles couleurs. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} novembre 1901). Carte d'échantillons, n° 14.

Indigo Ratiguène B (Farben Fabrik vormals F. Bayer) sur filé lin, filé coton, tissu coton, toile de lin, tissu lavé et non lavé. Brun éclipse (Geigy). Eclipse olive (Geigy).

A. B.

Nouvelles couleurs. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} novembre 1901). Carte d'échantillons n° 13.

Bleu naphthamine BE (Kalle), Bleu naphthamine GE (Kalle), Noir thron BE (Kalle), Brun sulfanilde P. (Kalle).

A. B.

L'Exposition rouennaise des arts appliqués à la décoration des tissus. — J. DÉPIERRE et G. DUBOSC. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} décembre 1901). — Compte rendu de l'Exposition organisée en juillet 1901 par la Société Industrielle de Rouen.

La carte d'échantillon n° 15 comporte un tissu imprimé (maison Besselièvre) et un velours de coton imprimé avec envers colorés (maison Laveissière et Charmont) figurant parmi les produits exposés.

A. B.

Industries des produits végétaux

La réfrigération est-elle nécessaire dans le mercerisage du coton. — L. LEFÈVRE. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} novembre 1901).

Il résulte de ce travail que la réfrigération de la soude comme cela a été indiqué, n'est pas indispensable pour en obtenir un beau brillant sur coton par le mercerisage. A. B.

L'oxycellulose en impression. — C. KURZ. — *Revue Générale des matières colorantes* (1^{er} décembre 1901).

La viscose permet d'obtenir facilement de jolis effets de damassés sur tissus de coton en ajoutant pour obtenir un effet vigoureux une matière plastique telle que l'oxyde de zinc. On peut avec avantage remplacer le viscose par l'oxycellulose obtenu facilement en dissolvant dans 1.750 cc. d'eau 12 gr. de permanganate de potassium et ajoutant 65 cc. de soude caustique à 70° B et 85 gr. de coton en bourre. On chauffe à l'ébullition jusqu'à décoloration complète, on filtre, lave et égoutte. On ajoute de la soude caustique à 25° B, pour avoir une pâte fine que l'on chauffe à 50° C, et abandonne 24 heures. On étend d'eau, on filtre et on sature le liquide par l'acide chlorhydrique. L'oxycellulose se dépose en précipité blanc très pur qu'il suffit de filtrer et laver à l'eau bouillante. On obtient ainsi un litre de pâte pour impression.

A. B.

Ce que nous savons sur le houblon, par A. FERNBACH. — *Ann. de Br. et de Dist.*, 1901, nos 21, 22, 23).

Le houblonnage a pour but de faire passer en solution dans le moût, un certain nombre d'éléments contenus dans le houblon, pour communiquer à ce moût des qualités particulières. Les principaux de ces éléments sont ceux qui donnent à la bière son arôme caractéristique de houblon, ceux qui apportant au moût leur amertume contribuent à la conservation de la bière, et enfin ceux dont le rôle se fait sentir surtout au moment de la clarification.

Le premier de ces éléments est l'essence de houblon très peu soluble dans l'eau, volatile, facilement entraîné par la vapeur d'eau, une ébullition prolongée est par conséquent nuisible à la conservation de l'arôme. Cette essence ne jouit pas des propriétés antiseptiques qu'on lui avait attribués. Son oxydation assez rapide à l'air libre la transforme en acide valérianique qui communique son odeur désagréable de beurre rance aux houblons vieux (M. Bungener ne partage pas cette opinion).

C'est aux trois résines qu'il contient que le houblon doit ses qualités amères et antiseptiques. Elles représentent environ 18 0/0 du houblon sec et se répartissent comme suit : α résines molles pour 13 0/0 ; γ résine dure pour 5 0/0. L'action antiseptique du houblon est d'autant plus grande qu'il est plus riche en résines molles. Pour faire le dosage de ces résines on profite de ce que les résines molles sont solubles dans l'éther de pétrole tandis que la résine dure est insoluble. Avec le temps les résines molles se transforment en résine dure et la transformation est plus

rapide si l'essence de houblon a été enlevée soit naturellement soit artificiellement.

Le tannin qui se trouve dans les cones du houblon serait selon divers auteurs accompagné de phlobaphène (condensation de deux molécules de tanlin avec élimination d'une molécule d'eau suivant Etti). La présence de ces deux corps ont une certaine importance car ils jouissent de propriétés un peu différentes. Si dans une solution de matières albuminoïdes non coagulables pour les chaleurs, on introduit une solution de tannin du houblon, on obtient un précipité qui se dissout à l'ébullition pour se séparer de nouveau par refroidissement. Si l'on fait la même opération avec du phlobaphène on obtient un précipité qui est insoluble à froid et à chaud. Dans ces conditions on pourrait penser qu'une quantité suffisante de houblon priverait totalement le moût de ses matières azotées solubles et cela serait vrai si le houblon ne renfermait lui-même une certaine quantité de matières azotées solubles incoagulables par la chaleur sans action sur le tannin et qui de plus représentent un élément nutritif de premier ordre pour la levure. Les travaux de Hayduck montrent que la bière est d'autant plus pâle qu'elle est plus fortement houblonnée, et que les troubles dits de glutine seraient dus à une diminution de solubilité des combinaisons de matière azotée et de tannin de houblon. Hayduck dosait le tannin en épuisant le houblon par six affusions successives d'eau bouillante de 100 c. cubes chacune pour 10 gr. de houblon puis traitant la liqueur par un excès de poudre de peau et titrant au permanganate après et avant, par différence il avait le tannin. M. Héron pensant que la méthode de Hayduck conduisait à des erreurs propose d'opérer un seul épuisement au bain-marie, d'étendre la liqueur de façon à avoir dans 100 cc. le tannin de 1 gr. de houblon; puis il cherche combien il faut de permanganate de potasse pour oxyder un volume donné de l'extrait en prenant l'indigo comme indicateur. Il fait ensuite le même titrage sur une portion de liqueur qu'il a débarrassée au préalable de son tannin en l'agitant avec une solution de gélatine en présence d'acide sulfurique dilué. La différence entre les deux chiffres de permanganate représente le tannin qu'il calcule en acide oxalique; ces chiffres ne sont pas absolus, mais comparables entre eux. M. Héron a pu montrer à l'aide de cette méthode que le tannin disparaissait assez rapidement du houblon. Un échantillon analysé le 7 janvier 1891 tenait 2,61 0/0 de tannin, ce même échantillon analysé le 4 décembre 1891 ne tenait plus que 1,20 0/0. Les travaux de Hyde, de Hayduck et ceux de Briant et Méacham montrent le peu d'importance du tannin au moment du houblonnage. M. Héron prétend même que ce précipité de la matière azotée n'est pas le tannin mais le phlobaphène.

D'après ces travaux le tannin n'aurait d'action qu'au moment du collage et cela seulement pour les bières de fermentation haute. Dans ces conditions on a intérêt à employer des houblons riches en tannin, pour obtenir des bières prenant bien la colle, on a de plus remarqué que les

houblons riches en tannin sont aussi ceux qui renferment le plus de résines et de substances aromatiques.

Enfin Brown et Morris ont découvert dans le houblon de l'amylase analogue à celle du malt. Ce fait a son importance en Angleterre où on ajoute dans la bière faite du houblon sec. L'amylase transforme certaines dextrines en maltose ce qui permet une fermentation secondaire qui rend la bière mousseuse. L'activité de cette amylase s'amoindrit avec le temps.

Cette étude montre que le brasseur a intérêt à employer des houblons de très bonne qualité et à les employer aussi frais que possible.

R. M.

Les idées récentes sur la fabrication de la bière.

— Conférence par M. P. PETIT (*Ann. de Br. et de dist.*, 1901, n° 24).

Pasteur a montré que l'altération des bières était provoquée par le développement de ferments, bactéries ou levures. Pour éviter cet inconvénient il faut : ou avoir une bière stérile ou bien une bière qui ne permette pas aux ferments de se développer. Dans le premier cas, M. Nathan propose, pour arriver à ces fins, un appareil clos du genre de celui de Hansen, M. Jacquemin préconise un système de travail à l'abri de l'air et permettant l'emploi de levures travaillant à température élevée (15° à 25°).

Dans le second cas M. Petit se basant sur les expériences de Kula et sur des observations personnelles, pense qu'une trop grande richesse en matières azotées non coagulables du malt employé est une condition défavorable à la conservation de la bière. On sait que les malts riches en matières azotées non coagulables sont ceux dont la germination a été trop rapide et trop chaude. D'un autre côté la solubilisation des matières azotées accompagne toujours un touraillage trop faible.

On augmentera donc la résistance des bières en travaillant des malts germés lentement et à basse température, touraillés assez fortement en séjournant aussi peu que possible à 55°. Enfin les malts doivent provenir d'orges pauvres en azote non coagulable.

R. M.

Etudes sur le feutrage des couches, par LUFF (*Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen*, 1901, p. 573).

Vers le cinquième ou le sixième jour on cesse généralement de tourner les couches d'orge en maltage et on les laisse prendre. Les radicules se ramifient dans la masse et forment un gâteau résistant, c'est le feutrage de la couche. L'auteur étudie les conséquences de cette pratique et tire les conclusions suivantes :

1° La perte au maltage ne se trouve pas augmentée par la prise des couches ;

2° Les matières azotées ne semblent pas modifiées ni qualitativement ni quantitativement dans les couches qui font prise, par contre dans ces mêmes couches il y a enrichissement en saccharose ;

3° Le feutrage diminue le poids de l'hectolitre ;

4° La désagrégation se trouve favorisée chez les orges

lourdes et le rendement en extrait est augmentée par le feutrage des couches.

R. M.

Sur la présence et la détermination de l'acide lactique dans les vins, par R. KUNZ (*Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel*).

L'auteur s'est basé sur les propriétés suivantes: l'acide lactique peut s'extraire de ses solutions aqueuses par l'éther, il n'est pas entraînable par la vapeur d'eau enfin le lactate de baryte est soluble dans l'alcool d'une certaine concentration (suit le mode opératoire).

Dans quelles conditions la levure basse peut elle sans nuire à la qualité de la bière produire un travail plus rapide, par A. KRAUSE (*Woch f. Brauerei*).

Ordinairement on met en levain avec un demi-litre de levure par hectolitre à 4° R. Le départ de la fermentation est long. Vers le quatrième jour la température s'élève à 7 ou 8° R, la fermentation à ce moment serait active mais le moût manque d'oxygène. Les travaux de l'auteur montrent que en faisant le levain avec un litre de levure par hecto et à 7 ou 8° R, puis en aérant les cuves au cours de la fermentation, on obtient les résultats suivants. Deux fermentations opérées par l'une et l'autre méthode ont demandé pour la première 7 jours 1/2 pour la seconde 3 jours 1/2. En outre cette seconde méthode diminue la dépense en froid, permet de diminuer la surface de caves de fermentation, et donne une bière tout aussi bonne que celle faite par la méthode habituelle. Dans sa note M. Krause donne le dispositif qu'il a adopté pour l'aération des cuves.

R. M.

Sur la fermentation haute. — Conférence par M. P. PETIT (*Ann. de Brass. et de Distill.*).

Les altérations de la bière en été sont dues au développement de ferments qui sont apportés par les fûts et les cuvettes ou bien par les levains. La stérilisation par la vapeur ou l'eau bouillante des fûts et des cuvettes ne donne pas de bons résultats car les ferments s'introduisant profondément dans les pores ne sont pas atteints par la température à cause du peu de conductibilité du bois. Pour les fûts le meilleur moyen est le goudronnage, on peut cependant se contenter d'introduire dans les fûts de l'eau bouillante tenant en solution 2 kg. de carbonate de soude par hecto et laisser en contact 1/4 d'heure. Pour les cuvettes si elles sont en bois, une solution de carbonate de soude donnera le même résultat que pour les fûts. Un bon moyen consiste à recouvrir les cuvettes d'une mince feuille de cuivre étamé que l'on stérilise par la vapeur. La levure mal débarrassée de la bière interposée devient facilement un milieu d'infection, aussi serait-il bon de la séparer de la bière qu'elle contient par un essorage à la turbine, de la délayer dans l'eau, puis de l'essorer à nouveau.

Il arrive quelquefois que la bière manque de mousse, cela peut venir de ce qu'elle a été entonnée trop chaude.

Pour lui en redonner il suffit d'ajouter à la bière un peu de sucre cristallisé.

R. M.

Métallurgie

Sur les alliages d'aluminium et de magnésium. — O. BOUDOVARD (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 5).

Etude de la fusibilité de ces alliages. La courbe de fusibilité permet de prévoir deux combinaisons définies (AlMg² et AMg). Au point de vue de la malléabilité, les alliages contenant, dans des proportions variant de 0 à 15 0/0, soit de l'aluminium, soit de magnésium, pourraient seuls devenir intéressants; la fragilité est maxima pour les proportions suivantes: 50 Al, 50 Mg; cet alliage se brise entre les doigts et peut être pulvérisé au mortier de porcelaine. O. B.

Désétamage du fer-blanc. — *Zeitschrift für Elektrochemie* (9 janvier 1902, t. VIII, p. 33-38).

Revue des procédés et appareils qui ont été proposés pour cette opération très importante puisque la seule maison Goldschmidt d'Essen traite journellement par voie électrolytique 50 à 60 tonnes de résidus de fer-blanc.

A. B.

Sur l'élévation du rendement en énergie et en quantité dans la préparation des chlorates et hypochlorates alcalins. — F. FOERSTER et E. MULLER. — *Zeitschrift für Elektrochemie* (2 janvier 1902, t. VIII, p. 8-17).

Il résulte de ces recherches que l'on peut empêcher le dégagement de l'oxygène anodique en maintenant toujours le titre chlorométrique de la solution aussi bas que possible par une acidité constante de celle-ci. Pour éviter le dégagement de chlore, cette acidité devra être excessivement faible il faudra donc ajouter de l'acide chlorhydrique d'une façon à peu près constante. Les meilleures conditions sont les suivantes: anode recouverte de noir de platine, addition de chromate, acidification continue de l'électrolyte. En opérant ainsi les auteurs arrivent à un rendement chimique en quantité moyen de 94.43; encore dans cette évaluation se trouvent compris les résultats de la fin de l'opération qui ont été obtenus avec de plus mauvais rendement en raison de l'appauvrissement de la solution qui ne renfermait plus que 5.64 pour cent de chlorure de sodium.

Les auteurs terminent leur travail en faisant remarquer qu'ils viennent d'avoir connaissance du brevet français 309.351 de M. P. Corbin basé sur ce principe de l'acidité continue pour élever le rendement.

A. BROCHET.

Recherche sur la préparation de l'aluminium. — F. HABER et R. GEIPERT. — *Zeitschrift für Elektrochemie* (2 et 9 janvier 1902).

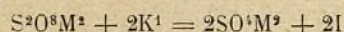
Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un bain répondant à la composition suivante: Fluorure de sodium, fluorure d'aluminium, alumine, parties égales. (Le fluorure

d'aluminium favorise l'opération en abaissant le point de fusion du mélange.) La tension aux bornes variant de 7 à 40 volts pour une densité de courant de 3 A: cm² A. B.

Chimie analytique

Dosage des persulfates alcalins. — G. ALLARD. — *Journal de Pharmacie* (1^{er} décembre 1901).

L'auteur après avoir expérimenté les divers procédés pour effectuer le dosage des persulfates alcalins est arrivé à reconnaître qu'en opérant en liqueur neutre on pouvait mettre à profit la réaction oxydante qui se passe lorsqu'on met en présence un persulfate et une solution d'iodure de potassium suivant l'équation



Le mode opératoire doit être le suivant: 50 cc. de solution de persulfate alcalin à 1/200, 20 cc. d'iodure de potassium à 25 0/0, laisser en contact 30 minutes au moins et une heure au plus; titrer l'iode mis en liberté en employant l'hyposulfite de teneur connue. Résultats précis en solution neutre aussi bien pour le persulfate d'ammonium que pour le persulfate de potassium.

Méthode pour l'analyse approximative des poudres. — C. G. HINRICHS (*Laboratoire de chimie de St-Louis, Etats-Unis*).

Méthode d'ordre purement mécanique, fondée sur l'emploi de la force centrifuge d'une part, des liquides lourds d'autre part. Comme liquides lourds, on emploie des mélanges de chloroforme et de bromoforme, dont on peut faire varier la densité dans des limites assez étendues. Cette méthode permet de séparer assez rapidement les constituants d'un minéral déterminé; on vérifie les résultats obtenus par des essais microchimiques. A ce propos, l'auteur recommande d'employer le rubidium au lieu du césium pour caractériser le sulfate d'alumine. O. B.

Présence du tellure dans les lingots d'argent américains. — C. VINCENT, (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVII, p. 23).

L'auteur ayant eu à déterminer la cause de la mauvaise qualité de lingots d'argent à haut titre et provenant d'Amérique a reconnu par les réactions analytiques ordinaires, que ces lingots provenaient d'un minéral refermant de la hessite (tellure d'argent). O. B.

Sur le poids atomique du calcium. — F. W. HINRICHS. — *Zeit. f. phys. Ch.*, t. XXXIX, p. 311-323, (décembre 1901).

De quatre déterminations extrêmement concordantes l'auteur conclut au poids atomique 40, 142. La réaction utilisée pour cette recherche était la transformation du carbonate de chaux en chaux vive. C. M.

Solubilités du sulfate de chaux dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium. — FRANK. K. CAMERON. — (*Jour. of Phys. Ch.*, t. V., n^o 8, p. 356-376).

Tableaux donnant ces solubilités pour des teneurs en NaCl croissantes et les températures de 15°, 23°, 26°, 30°, 52°, 70, 82°. C. M.

BREVETS D'INVENTION

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

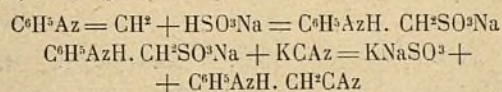
Industries chimiques des produits minéraux et organiques

313 872 — 29 août 1901. — **Société Badische Anilin und Soda Fabrik.** — Production d' ω cyanométhylaniline et de ses dérivés.

L'acide anthranilique fixe très bien l'acide cyanhydrique en présence de formaldéhyde, en solution aqueuse étendue.

Or, l' ω -cyanométhylaniline et ses dérivés s'obtiennent facilement lorsqu'on transforme d'abord l'anhydroformaldéhydane et les dérivés anhydroformaldéhydiques d'autres amines aromatiques en composés bisulfiteux, et que l'on traite ces dernières par le cyanure de potassium.

Les équations suivantes rendent compte de la réaction entre l'anhydroformaldéhydane et le bisulfite d'une part, puis le cyanure de potassium :



Lorsqu'on introduit le composé bisulfiteux dans la solution de cyanure de potassium et que l'on chauffe doucement le mélange au bain-marie, la réaction s'effectue d'une façon très nette et s'achève en peu de temps. Il est certain qu'on peut remplacer le cyanure de potassium par le cyanure de sodium ou d'autres.

Il est inutile d'isoler le composé bisulfiteux avant de le traiter par le cyanure et on peut se servir directement du mélange dans lequel le composé bisulfiteux s'est formé.

Les cyanures, qui en résultent, sont des matières premières précieuses pour la production de colorants indigétiques.

313 950 — 2 septembre 1901. — **Société française de constructions mécaniques.** — Procédé de fabrication de l'ammoniaque.

La loi de variation de la vitesse des réactions chimiques croît suivant une loi exponentielle. Il en résulte que, pour un intervalle considérable de température, elle reste infiniment petite et échappe à tous nos moyens d'observation; puis, dans un intervalle assez restreint de température, elle

prend d'abord des valeurs finies qui deviennent bientôt tellement grandes qu'elles doivent pratiquement être considérées comme infinies, et elles le restent pour toutes les températures supérieures.

Pour réaliser la combinaison de l'ammoniaque, il s'agissait donc de déterminer cet intervalle de température et, par suite, de pression, puisque les températures de stabilité sont fonction des pressions, dans lequel la vitesse de combinaison passe d'une valeur pratiquement nulle à une valeur pratiquement infinie.

Cet intervalle de pression semble compris entre 1 et 100 atmosphères. Sous la pression d'une atmosphère, on n'arriverait pas, au bout de plusieurs années, à produire la combinaison d'une quantité appréciable d'azote et d'hydrogène. Sous la pression de 100 atmosphères, la combinaison est, au contraire, instantanée; il suffit d'une étincelle électrique, du contact d'un fil métallique chauffé au rouge pour provoquer dans le mélange d'azote et d'hydrogène des explosions d'une violence considérable, comparables à celles que donne le mélange tonnant d'hydrogène et d'oxygène, pris sous la pression atmosphérique.

Entre ces deux pressions extrêmes, on peut réaliser la combinaison avec des vitesses différentes. Pour des pressions un peu faibles, la combinaison cesse d'être explosive et il faut chauffer toute la masse à une température convenable, variable pour chaque pression. On peut employer avantageusement l'action de présence de certains corps pour accélérer la combinaison, la mousse de platine par exemple, mais surtout le fer divisé qui exerce une action particulièrement efficace sur les mélanges d'azote et d'hydrogène.

314 058 — 6 septembre 1901. — **Descamps.** — **Enrichissement, par voie électrique, des phosphates trop pauvres ou trop ferrugineux pour servir à la fabrication de superphosphates sans enrichissement préalable.**

Les opérations à faire subir aux craies phosphatées sont les suivantes :

1° Enrichissement par voie sèche ou par voie humide des craies phosphatées à traiter ultérieurement de façon à porter leur teneur à environ 40 0/0 de phosphate tricalcique.

2° Traitement des matières ainsi enrichies dans un four continu tournant ou autre pour les soumettre à une température oxydante assez élevée, qui transforme les oxydes non magnétiques ferreux ou ferriques en oxydes magnétiques ferroso-ferriques. De plus, cette température devra être assez élevée pour rendre le ferroso-ferrique inattaquable par les acides.

3° Passage des matières, sortant du four à des appareils aimantés par courant électrique.

Les grains de phosphate, grâce au ferroso-ferrique qu'ils contiennent, adhèrent à l'appareil, tandis que les stériles ne le faisant pas peuvent être facilement éliminés.

Il existe une quantité d'appareils qui peuvent servir à la réalisation de ce traitement.

313 947 — 2 septembre 1901. — **Société Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation.** — **Procédé de production de colorants bleus directs pour le coton.**

On peut obtenir une matière colorante d'un bleu pur au moyen de la diméthylamido-para-oxydiphénylamine par l'action du soufre et des sulfures alcalins à une température assez élevée, sans qu'il soit nécessaire de recourir à une purification ultérieure, si la réaction est exécutée avec une addition de glycérine.

Voici comment l'on opère : on mélange 15 kg. d'indophénol (obtenu par l'oxydation de la paramidodiméthylaniline et du phénol), 15 kg. de soufre, 60 kg. de sulfure de sodium et 25 kg. de glycérine; on chauffe alors jusqu'à 150° pendant environ 3 heures. La masse, fondue, épaisse et d'une coloration verdâtre, est diluée avec de l'eau et l'on précipite le colorant par des agents oxydants, par exemple par un courant d'air.

Le produit ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre d'un bleu violet soluble dans les alcalis sulfurés et teignant le coton en nuances d'un bleu-verdâtre très pur.

313 976 — 3 septembre 1901. — **Société Eastern Powder Company.** — **Procédé perfectionné pour la production d'une poudre explosive.**

Cette poudre est une combinaison de houille bitumineuse fortement gazeuse, contenant peu de substances étrangères et terreuses de nitrate de sodium et de soufre, traitée pendant la fabrication par un hydrocarbure volatil et par de l'eau bouillante.

Le meilleur mélange est formé de :

70,5 0/0 de nitrate de sodium.

15,5 0/0 de houille bitumineuse fortement gazeuse, contenant de 30 à 40 0/0 de matières volatiles, 12,75 0/0 de soufre et 1,25 0/0 d'hydrocarbure, de préférence de la gazoline ;

Enfin, plus ou moins d'eau bouillante.

L'hydrocarbure volatil commercial est un agent agglomérant utile à introduire dans le mélange de nitrate de sodium, de houille gazeuse bitumineuse et de soufre; il fait que la combinaison arrive plus facilement à l'état de mélange homogène.

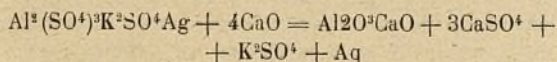
Pendant le traitement de la matière, la plus grande partie de l'hydrocarbure s'évapore en laissant un résidu qui agit comme agglomérant, donnant une grande force de cohésion aux gâteaux quand ils sont soumis à une pression hydraulique de 280 kg. par centimètre carré, ceci étant essentiel pour finir et grener la poudre et l'empêcher de se détériorer ou de s'agglomérer.

Cette poudre peut être triée à des grosseurs différentes en donnant toutes les diverses grosseurs requises pour répondre aux exigences du commerce relatives à une pou-

dre qui ne s'agglomère pas et ne se détériore pas avec le temps.

314 125 — 6 septembre 1901. — **Alvisi et Millosevich.** — **Procédé de traitement industriel de l'alun, des aluminates et produits analogues pour en extraire séparément leurs composants.**

Quand il s'agit du traitement des aluns, la réaction chimique s'effectue ainsi qu'il suit :



Pour 948 parties d'alun, il faut 224 parties en poids de chaux (considérée anhydre) que l'on emploie à l'état d'hydrate.

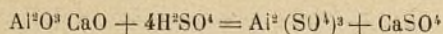
Dans un bac en bois revêtu de plomb, ou dans des bassins ou chaudières en fer, on dissout l'alun dans de l'eau chaude et, tout en agitant continuellement, on verse la quantité voulue de chaux, qui a été éteinte depuis longtemps et suspendue dans l'eau en état d'extrême division.

Une fois la réaction terminée, on laisse déposer et on filtre préférentiellement avec un filtre-pressé en lavant avec une petite quantité d'eau chaude.

La solution contient du sulfate de potasse et de petites quantités d'aluminite et de sulfate de chaux qui se séparent peu à peu par la concentration.

De ces eaux on retire le sulfate de potasse cristallisé.

Le précipité est formé d'aluminate et de sulfate de chaux. On le traite dans des bacs, revêtus de plomb, avec de l'acide sulfurique suffisamment étendu d'eau afin de dissoudre l'alumine de l'aluminate selon l'équation



On a ainsi, dans le résidu, tout le sulfate de chaux, et, en solution, le sulfate d'alumine que l'on recouvre après filtrage par évaporation selon les méthodes usuelles.

Plus l'alun traité est pur, plus le sulfate d'alumine le sera.

314 256 — 14 septembre 1901. — **Marsh.** — **Perfectionnements dans la fabrication du carbonate de magnésie.**

On emploie de la dolomie ou de la magnésie, ou un mélange des deux matières, calcinées sous forme d'un oxyde, ou bien de la magnésie calcinée et de l'oxyde de chaux, suivant le procédé de Paterson; puis on ajoute 5 0/0 ou plus de charbon animal ou végétal pulvérisé. Au lieu de charbon on peut employer 5 0/0 au plus d'huile minérale, de paraffine ou autre matière analogue.

Ensuite, la solution est soumise à l'action de l'acide carbonique sous une pression d'environ 12 kg. par centimètre carré.

On peut récupérer le charbon ou tout autre agent employé par filtration ou décantation, afin de le faire resser-

vir. De cette façon, on est à même d'obtenir un rendement de 5 0/0 et plus, de carbonate de magnésie.

L'addition d'une matière susceptible d'absorber et de retenir l'acide carbonique, en même temps qu'elle présente une surface plus grande de contact, donne pour résultat une réduction essentielle du prix de revient en ce qui concerne l'installation, le temps et le combustible pour un rendement donné.

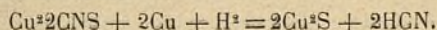
314 286 — 16 septembre 1901. — **Société British Cyanides Co. Ltd.** — **Cyanures alcalins.**

Après séchage, on introduit du sulfocyanure de cuivre dans un récipient où la masse peut être agitée, soit en faisant mouvoir le vase lui-même, soit au moyen d'agitateurs placés à l'intérieur. On mélange la masse avec du cuivre finement divisé en quantité suffisante pour qu'il se combine avec le soufre du sulfocyanure en formant un sous-sulfure de cuivre Cu_2S .

Un courant d'hydrogène aussi sec que possible est envoyé dans le récipient jusqu'à ce que l'air en soit sorti.

On chauffe alors jusqu'à 150° pour enlever toute l'humidité, puis on élève la température à 200°, puis graduellement à 350°. Vers la fin de la réaction, on pousse la température de 350 à 500°, le courant d'hydrogène continuant à passer pendant toute l'opération.

La réaction qui se produit peut être représentée par l'équation suivante.



Le gaz qui sort du récipient et qui est de l'acide cyanhydrique mélangé à l'hydrogène en excès, est conduit dans des vases contenant de l'alcali caustique (potasse ou soude) en solution qui absorbe l'acide cyanhydrique, et l'hydrogène en excès est ensuite recueilli. En raison de la nature toxique du gaz acide cyanhydrique, il est préférable de conduire l'opération sous une faible pression.

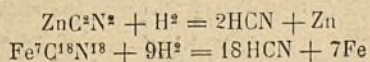
Le sulfure de cuivre Cu_2S qui reste dans le vase, est dans un état très propice pour recueillir le cuivre métallique ou pour obtenir des sels de cuivre par des procédés bien connus.

Outre l'emploi de l'hydrogène, on peut avoir recours à un gaz contenant de l'hydrogène, comme le gaz de houille ou le gaz à l'eau, pourvu que ces gaz soient exempts d'oxygène, d'acide carbonique et d'humidité.

Lorsqu'on opère sur d'autres composés métalliques cyanogénés, le procédé est semblable; mais, avec les cyanures ou ferrocyanures, quand il n'y a pas de soufre, l'addition de métal est inutile.

Deux composés ou produits convenables sont respectivement le cyanure de zinc et le ferrocyanure de fer (bleu de Prusse); avec ce dernier corps, il est cependant nécessaire d'amener la température jusqu'à 600° centigrades.

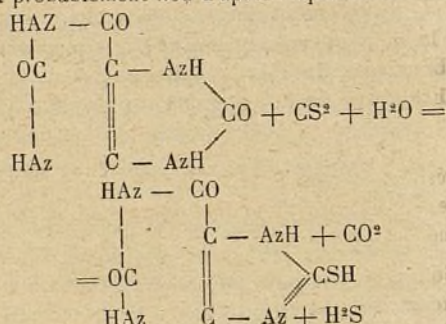
Les réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



314 409 — 21 septembre 1901. — **Raison commerciale E. F. Roehringer et Sohne. — Procédé de préparation de la thioxanthine (2-6-dioxy 8-thiopurine).**

La thioxanthine peut être facilement préparée avec l'acide urique même, en chauffant l'acide urique, sous forme de sel alcalin, en solution aqueuse ou en suspension dans l'eau avec du sulfure de carbone.

Il y a dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré et la transformation de l'acide urique en thioxanthine a probablement lieu d'après l'équation suivante :



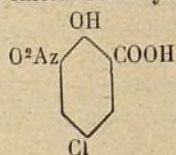
En ayant soin d'agiter, on chauffe, en autoclave, pendant 7 heures, à 150° environ, 5 parties d'urate de potassium et 60 parties d'eau avec 3 parties de sulfure de carbone. Après refroidissement, on fait dégager l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré produits et on filtre la masse cristallisée, presque incolore, ainsi séparée, qui est composée en partie de thioxanthine libre et, en partie, du sel monopotassique de la thioxanthine.

Par cuisson à l'eau, il est facile de séparer ce dernier et de précipiter ensuite la thioxanthine libre de sa solution par des acides inorganiques. Le produit ainsi obtenu présente la composition et toutes les propriétés du corps décrit dans les *Berliner Berichten* (XXXI-445).

Il est possible, par le même procédé, de transformer en thioxanthines alcoylées correspondantes les acides uriques alcoylés dans le noyau d'alloxane, c'est-à-dire les acides 1-alcoyluriques, 3-alcoyluriques et 1-3-dialcoyluriques.

314 134 — 9 septembre 1901. — **Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production d'acide parachloro-ortho-salicylique et d'un colorant disazoïque qui en dérive.**

Ce procédé consiste à chlorer l'acide salicylique dans du nitrobenzène, à épuiser par de la soude diluée et à précipiter la solution aqueuse par un acide minéral. On obtient ainsi l'acide para chlorsalicylique à l'état presque pur et en rendement à peu près théorique. En nitrant cet acide chlorsalicylique en milieu d'acide sulfurique et sans dépasser 0°, on obtient l'acide chlornitrosalicylique de la formule :



Son dérivé amidé peut s'obtenir par réduction au fer et à l'acide acétique ou chlorhydrique, ou tout autre réducteur.

L'acide chlornitrosalicylique s'obtient très pur et en bon rendement ; lorsqu'on chauffe l'acide chlornitrosalicylique libre ou plutôt son sel sodique avec des bisulfites alcalins, en le faisant ensuite bouillir avec un acide minéral, jusqu'à expulsion complète de l'acide sulfureux, afin de décomposer l'acide sullaminique formé.

Pour préparer le colorant disazoïque, on combine le diazo de l'acide para chlor-ortho-amidosalicylique à l'acide 1-naphtylamine-6 ou 7-sulfonique, ou leur mélange ; on rediazote et on copule avec le β -naphtol.

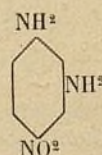
Ce colorant disazoïque teint la laine en nuances d'un noir-violet que les chromates ou sels de chrome transforment en un noir, à reflet bleu, fort beau.

314 468 — 24 septembre 1901. — **Société Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de la 4-nitro-1 : 3-phénylènediamine.**

On chauffe en vase clos un mélange de 5 parties d'acide sulfonique de la p-nitraniline et de 20 parties d'ammoniaque (contenant 25 0/0 AzH³). On porte le mélange à la température de 170 à 180° centigrades et on le maintient à cette température pendant 3 heures environ. Après réfrigération, la nitrophénylène-diamine, ainsi formée, se sépare sous forme cristalline. On filtre, on presse et on sèche. Il est bien entendu que les températures et les proportions indiquées peuvent varier dans de certaines limites. Par exemple, on arriverait au même résultat en abaissant la température à 125° et en continuant plus longtemps le chauffage.

En suivant ce mode de préparation, on élimine d'abord de la p-nitraniline le groupe sulfonique qui est remplacé par le groupe amido.

On arrive ainsi à la nitro-m-phénylènediamine :



produit identique au composé obtenu par la nitration et la saponification subséquente du dérivé diacétylé de la m-phénylènediamine et dont le point de fusion est à 116° centigrades.

314 469 — 24 septembre 1901. — **Frasch. — Procédé de préparation d'un sel de nickel.**

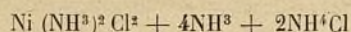
On précipite les métaux contenus dans une solution renfermant du nickel, sous forme de leurs hydroxydes, en y ajoutant un réactif convenable, tel que l'hydrate de calcium, ou un alcali ou une terre alcaline ; après quoi les hydroxydes, ainsi précipités, sont séparés de la solution

par filtration ou autrement. Ces hydroxydes sont alors traités par une solution d'ammoniaque ou d'un sel d'ammoniaque, tel que le chlorure ou le sulfate d'ammonium et tous les métaux dont les hydroxydes sont solubles dans l'ammoniaque entrent ainsi en solution et sont séparés par filtration du résidu insoluble, par exemple du fer. A cette solution ammoniacale contenant tous les métaux dont les hydroxydes sont solubles dans l'ammoniaque, on ajoute du sel commun, ce qui fait précipiter le sel de nickel et d'ammonium, insoluble dans une saumure ammoniée.

L'analyse du sel obtenu par ce procédé donne :

| | |
|------------------------------|------|
| Nickel..... | 47,5 |
| Ammonium (en combinaison) .. | 49 |
| Ammoniaque (libre) | 21,3 |
| Chlore..... | 42,1 |
| Total..... | 99,9 |

Ce sel de nickel et d'ammonium correspond à la formule chimique



314 506 — 26 septembre 1901. — **Lumière frères.** — **Procédé de fabrication des glycérophosphites.**

Le glycérophosphite d'argent peut être avantageusement utilisé comme substance sensible à la lumière.

Les glycérophosphites alcalins, introduits dans certains développateurs en augmentent l'énergie et en facilitent la conservation.

On peut préparer ces corps en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur la glycérine et en saturant l'acide glycérophosphoreux formé, après traitement par l'eau, au moyen de bases minérales organiques.

Dans 137 parties de trichlorure de phosphore, on ajoute peu à peu, en agitant, un léger excès de glycérine, soit 100 parties.

Il faut avoir soin de refroidir le mélange dès que la température tend à s'élever. Au fur et à mesure que l'on agite la glycérine, il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Lorsque la totalité de la glycérine a été introduite dans le mélange et que la réaction est terminée, on a un sirop épais que l'on dissout dans l'eau en refroidissant.

La solution renferme de l'acide phosphorique et de l'acide glycérophosphoreux.

Pour éliminer l'acide chlorhydrique et préparer les glycérophosphites, on peut employer l'un des trois procédés suivants :

1° La solution est évaporée dans le vide, à basse température, jusqu'à consistance sirupeuse ; on reprend par l'eau, on sature par la base, dont on veut préparer le glycérophosphite, et on évapore de nouveau à l'air libre ou dans le vide, à basse température.

2° On peut aussi traiter la solution par de l'oxyde d'argent humide jusqu'à ce que la liqueur ne précipite ni par le nitrate d'argent, ni par l'acide chlorhydrique ; on filtre et on sature par la base choisie, la chaux par exem-

ple ; la solution est concentrée à basse température, puis traitée par l'alcool qui dissout l'excès de glycérine et précipite le glycérophosphite de chaux. Ce corps peut être des séché d'abord dans le vide, puis à l'étuve à 100°

3° On peut également saturer le mélange d'acide glycérophosphoreux et d'acide chlorhydrique par le carbonate de chaux, par exemple, concentrer à basse température jusqu'à consistance sirupeuse et précipiter la solution par l'alcool.

Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool froid, tandis que le glycérophosphite de chaux reste insoluble.

314 511 — 26 septembre 1901. — **Jussen.** — **Procédé pour la mise en valeur des résidus provenant de la fabrication de l'acide phosphorique à l'aide du phosphate de calcium et de l'acide sulfurique.**

Les résidus provenant de la fabrication de l'acide phosphorique à l'aide de phosphate de calcium et de l'acide sulfurique contiennent environ :

| | |
|------------------------|----------------|
| Sulfate de chaux | de 60 à 65 0/0 |
| Acide silicique | 12 |
| Oxyde de fer et argile | 12 à 14 |
| Acide phosphorique | 2 |

Le procédé d'utilisation de ces résidus consiste en ceci : on débarrasse les résidus des acides libres qu'ils retiennent par lavage à l'eau ou par neutralisation avec de la chaux, à moins cependant que ces acides n'aient déjà été entraînés par la pluie, pendant le temps que les résidus ont été exposés à l'air.

On chauffe alors à une température supérieure à 100°, jusqu'à ce que la couleur primitive du résidu passe au rouge-jaune ou au rouge-brun, changement qui provient de l'oxydation des composés ferrugineux contenus dans la matière.

La transformation, provoquée par la chaleur, ne se borne nullement à la calcination du gypse. Elle affecte aussi l'acide salicylique et les composés ferrugineux. Il en résulte que la matière en question acquiert ses propriétés principalement à la température d'environ 200°, à laquelle le gypse est trop calciné pour qu'on puisse l'utiliser.

Le produit obtenu après avoir été mélangé avec de l'eau, de façon à former une bouillie épaisse, donne, après durcissement, une substance plus dure et plus résistante à la rupture que le meilleur plâtre ; de plus, cette substance conserve sa dureté dans l'eau de telle sorte qu'elle est, à ce point de vue, assez semblable au ciment.

314 429. — 3 juin 1901. — **Epstein et Rosenthal.** — **Procédé de production de nouveaux colorants soufrés.**

314 517. — 5 juin 1901. — **Raison commerciale Kalle et Cie.** **Procédé de fabrication d'une matière colorante noire contenant du soufre.**

314 730. — 31 mai 1901. — **Da Silva.** — **Nouveau genre d'explosifs.**

- 314 525. — 5 juin 1901. — Corbett. — Appareil perfectionné pour la fabrication du blanc de céruse.
- 314 583. — 8 juin 1901. — Schumacher. — Procédé économique pour la préparation d'emballages imperméables, imputrescibles et inattaquables par les agents chimiques.
- 306 132. — 8 juin 1901. — Hulin. — Certificat au brevet d'addition pris, le 10 décembre 1900, pour procédé pour la préparation de l'eau oxygénée par l'emploi du bioxyde de sodium.
- 314 536. — 6 juin 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production de composés halogénés de l'indoxyle et de dérivés bromés de l'indigo.
- 307 912. — 3 juin 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Certificat d'addition au brevet pris, le 6 février 1901, pour production de colorants anthracéniques acides variant du bleu au vert.
- 314 838. — 17 juin 1901. — Raison commerciale Kalle et Cie. — Procédé de préparation de l'acide monoaliphyl- α -4-naphtylamine- α -4-sulfonique.
- 314 855. — 17 juin 1901. — Naef. — Perfectionnements relatifs au traitement des matières par le gaz, comme dans la fabrication du gaz, la préparation du coke, la fusion ou le calcinage, la fabrication du verre ou de l'acier.
- 314 871. — 18 juin 1901. — Paetow. — Procédé de purification de l'eau salée des sels de chaux qu'elle contient.
- 314 883. — 18 juin 1901. — Weise. — Procédé de dissolution de l'oxyde de chrome.
- 314 931. — 19 juin 1901. — Palmer. — Nouveau tube métallique étanche pour le chlorure d'éthyle et autres corps volatils.
- 314 963. — 20 juin 1901. — Société Actien Gesellschaft für Anilin Fabrication. — Procédé de production de colorants disazoïques sur mordants.
- 313 899. — 30 août 1901. — De Brandel et de Baudry d'Asson. — Produit nouveau applicable à la fabrication des couleurs, des encres et procédé de fabrication de ce produit.
- 314 547. — 28 septembre 1901. — Raison sociale A. Holle et Cie. — Procédé et dispositif pour mettre les liquides en contact intime avec l'air.
- 314 587. — 30 septembre 1901. — Luhmann et Schütz. — Procédé continu et installation pour l'extraction de l'acide carbonique par les carbonates.
- 314 471. — 24 septembre 1901. — Frasch. — Procédé de préparation des alcalis caustiques.
- 307 730. — 16 septembre 1901. — Jaubert. — Certificat d'addition au brevet pris le 1^{er} février 1901, pour perfectionnements dans la préparation des bioxydes alcalino-terreux.
- 308 630. — 16 septembre 1901. — Jaubert. — Certificat d'addition au brevet pris le 7 mars 1901, pour perfectionnements dans la préparation de l'oxygène et des oxydants en général.
- 314 280. — 16 septembre 1901. — Société anonyme l'Oxydrique françaises. — Perfectionnements aux électrolyseurs.
- 314 135. — 9 septembre 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production d'un colorant insoluble au moyen de 4-chlor-2-anisidine et de β -naphtol.
- 314 266. — 14 septembre 1901. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production de nouveau colorants de la série des acridines.
- 243 315. — 6 septembre 1901. — Société Farbenfabriken vorm. Fred. Bayer und Co. — Certificat d'addition au brevet pris, le 3 décembre 1894, pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivés de l'antraquinone.
- 305 800. — 31 août 1901. — Société anonyme des produits Fred. Bayer et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris le 28 novembre 1900, pour procédé pour la production de produits substitués des colorants soufrés.
- 313 902. — 30 août 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production d'un colorant noir soufré.
- 305 491. — 22 août 1901. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Certificat d'addition au brevet pris le 17 novembre 1900, pour procédé pour la fabrication de matières colorantes à mordants, de nuance jaune. — orange à rouge.
- 313 963. — 3 septembre 1901. — Toussaint. — Enduits et peintures hydrofuges Toussaint.
- 314 689. — 12 juin 1901. — Schröder et la Société Actien Gesellschaft für Zink Industrie normals Wilhelm Grillo. — Procédé pour la fabrication de substances de contact à employer dans les procédés catalytiques.
- 314 711. — 13 juin 1901. — Société Montan and Industries Gesellschaft mit Beschränkter Haftung Zweigniederlassung Strehla. — Procédé pour empêcher le dégagement du fluorure de silicium lors de la désagrégation des phosphates.
- 314 776. — 14 juin 1901. — Société Commandit Gesellschaft für den Ban von Fenerungs, Verdampf und Trocken Anlagen L. Kauffmann et Cie. — Procédé pour élever la concentration des lessives lourdes.
- 314 778. — 14 juin 1901. — Société anonyme des produits Fred. Bayer et Cie. — Procédé pour la production de nouvelles matières chimiques.
- 314 803. — 15 juin 1901. — Gutierrez. — Procédé mécanique et chimique à la fois pour la fabrication du sel (chlorure de sodium) avec de l'eau salée, dans des chaudières fermées, au moyen de la vapeur et des évaporations multiples au vide.
- 314 722. — 13 juin 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production d'acide 1-chlor-3-amidon-4-phénol-3-sulfonique et de colorants azoïques qui en dérivent.
- 314 739. — 13 juin 1901. — Société chimique des Usines du Rhône. — Procédé de préparation de la métatolhyle aldéhyde orthosulfonée.

Industries des produits végétaux

314 276 — 16 septembre 1901. — **Société Keine et Cie**
— **Procédé pour l'extraction de la substance odorante des fleurs d'oranger.**

La différence entre l'odeur de l'huile de néroli et la véritable odeur des fleurs d'oranger ne doit pas être attribuée à la décomposition d'éthers doubles. Il faut l'attribuer à ce fait que, par suite de la distillation des fleurs d'oranger à la vapeur, environ un tiers de la substance odorante des fleurs (les composants les plus précieux pour l'odorat) passe dans l'eau de fleurs d'oranger.

L'eau de fleurs d'oranger qui, jusqu'à présent, n'a pas été analysée au point de vue de sa teneur et de la nature de cette essence, contient en dissolution deux des composants de l'essence dont le manque, dans la composition de l'huile de néroli, cause la différence d'odeur de celle-ci et de la véritable essence de fleurs d'oranger, conservant l'odeur absolue de sa fleur.

On peut extraire de l'eau de fleurs d'oranger, obtenue par la distillation, l'essence qui y est contenue, par exemple par une extraction rationnelle à l'éther, et on mélange cette essence, en proportions convenables, avec de l'huile de néroli. Un résultat analogue s'obtient si l'on mélange l'essence, extraite de l'eau de fleurs d'oranger, avec de l'huile de néroli artificielle.

Par l'application de ce procédé, la distillation des fleurs d'oranger devient la méthode de beaucoup la plus rationnelle pour l'extraction de la véritable substance odorante de la fleur d'oranger.

314 629 — 1er octobre 1901. — **Société American by-products Company.** — **Procédé pour extraire une matière colorante des gousses ou cosses de cotonnier et nouveaux produits obtenus par ce procédé.**

Le traitement peut s'appliquer sur les gousses, du son ou des tourteaux, en les traitant avec une vapeur d'hydrocarbure, comme par exemple de l'huile de naphte, dans un digesteur ou autoclave convenable relié à un générateur de vapeur d'hydrocarbure en un cycle de circulation.

La vapeur est amenée à la partie supérieure de l'autoclave, puis refoulée en descendant à travers la matière pour dissoudre les huiles, les acides gras et se condenser d'elle-même en un liquide.

Ensuite, l'hydrocarbure est à nouveau vaporisé et lancé à travers le digesteur jusqu'à ce que les matières grasses soient entièrement dissoutes.

Le générateur est ensuite isolé de l'autoclave par lequel on fait passer de l'air chaud pour débarrasser la matière de toutes traces d'hydrocarbures.

La matière est ensuite retirée de l'autoclave : on fait macérer le son ou le tourteau dans de l'eau froide, pendant plusieurs heures, jusqu'à commencement de décomposition, accompagnée de la génération de gaz ammoniacal. On

remet la matière dans un extracteur de vapeur où elle en subit l'action pendant plusieurs heures (de 2 à 3 heures environ) jusqu'à ce que la matière colorante soit complètement dissoute et absorbée par l'eau de condensation, en formant un extrait aqueux de couleur qui peut être ensuite retiré de la matière solide.

Cet extrait aqueux peut être utilisé directement comme matière colorante ; mais il faut, de préférence, le concentrer par évaporation, de manière à maintenir sa consistance pour la manipulation, le transport et la vente ; on le dilue au degré voulu au moment de s'en servir.

Il est à remarquer que ce procédé ne comporte aucune saponification et que le produit obtenu se distingue par sa couleur de celui que l'on retire de la tige du cotonnier.

314 637 — 1er octobre 1901. — **Borelli.** — **Procédé d'extraction économique de l'huile de palme.**

On soumet les fruits, tels qu'on les récolte, à l'action de la vapeur d'eau sous pression, de manière à ce que la pulpe des fruits soit réduite en bouillie, tandis que les amandes résistent à l'action de la vapeur. Cette action de la vapeur se prolonge pendant une heure ou deux suivant l'état de fraîcheur des fruits en traitement.

L'amande des fruits reste intacte.

L'opération étant terminée, on vide le contenu de la cuve dans un récipient approprié, puis on laisse déposer les amandes qui descendent au fond, au-dessus, se trouve le liquide aqueux qui contient la pulpe en bouillie, tandis que l'huile de palme surnage. On la sépare par décantation.

Le récipient de décantation peut supporter un faux-fond en tôle perforée qui sert à retenir les amandes, tandis que toute la masse liquide passe au-dessous : c'est là que s'opérerait la séparation de l'huile de palme qui surnagerait.

Les amandes, provenant de ce traitement, sont séparées de la masse liquide et concassées mécaniquement pour être traitées en vue de l'extraction de l'huile de palmiste. Après broyage, on les soumet à l'action de la vapeur d'eau sous pression pour retirer des cellules l'huile qui s'y trouve.

Par un moyen analogue à celui qui vient d'être décrit pour l'extraction de l'huile de palme, on effectue la séparation de l'huile de palmiste qui surnage au-dessus de la bouillie provenant de l'action de la vapeur.

314 375 — 20 septembre 1901. — **Raison commerciale: Chemische Fabrik Dr Adolf Heinemann.** — **Procédé pour l'extraction de l'acide ellagique des matières premières tannifères qui en contiennent.**

La présence d'acide ellagique dans le dividivi, l'algarobille et d'autres substances tannifères, est connue depuis longtemps ; mais, les méthodes d'extraction de cet acide sont excessivement défectueuses et ne satisfont pas aux conditions qu'on est en droit de demander à un procédé réellement industriel.

Voici la méthode que la Société Heinemann revendique : on extrait d'abord à l'eau bouillante les matières premières contenant de l'acide ellagique ; ensuite, on évapore l'extrait obtenu jusqu'au poids spécifique de 1,2 et on isole, par l'aspiration ou le turbinage, l'acide ellagique cristallisé.

Le résidu, extrait à l'eau, est alors chauffé avec addition d'acide sulfurique étendu, puis on filtre et on élimine l'acide ellagique du résidu qui le contient alors à l'état libre, en appliquant de préférence le procédé décrit au brevet allemand n° 123 128, c'est-à-dire en appliquant l'extraction par une liqueur de soude et la précipitant par le chlorure d'ammonium.

- 314 905. — 15 juin 1901. — Hauteceur. — Application de la vapeur détendue dans des conditions déterminées, au moyen d'un détenteur Albert Hauteceur, au chauffage par injection directe et à la saccharification des matières premières en cuve-matières et en chaudières, à l'effet d'obtenir une extraction plus complète.
- 311 893. — 18 juin 1901. — Douane. — Procédé de concentration des liquides par le froid.
- 311 920. — 18 juin 1901. — Paul. — Procédé pour l'enrichissement des vins par la concentration économique des moûts de vendange.
- 311 920. — 19 juin 1901. — Corblin et Douane. — Système de réfrigération du beurre, des viandes, des fruits et autres denrées alimentaires ou produits analogues.
- 311 712. — 13 juin 1901. — Klumpp. — Presse à savon froid.
- 314 723. — 13 juin 1901. — Rübsam. — Machine à mouler les bougies.
- 311 684. — 12 juin 1901. — Blachier. — Système économique pour la distillation des vins et des tartres.
- 308 297. — 30 avril 1901. — Martinaud. — Certificat d'addition au brevet pris, le 23 février 1901, pour procédé d'évaporation et de chauffage du moût de vin à l'aide d'appareils combinés de façon à faire circuler le moût en couche mince sur les surfaces chauffables et préparation du vin à haut degré alcoolique et à grande intensité colorante.
- 314 193. — 11 septembre 1901. — Harsin-Déon. — Nouveau mode de compression et d'utilisation de la vapeur en sucrerie.
- 314 129. — 9 septembre 1901. — Guillaume. — Nouveau procédé et nouvel appareil pour l'épuration des flegmes, des vins ou moûts fermentés et, en général, de tous liquides alcooliques dilués.
- 314 232. — 13 septembre 1901. — Darenne. — Système de fouloir-égouttoir pour la vendange.
- 314 086. — 7 septembre 1901. — Ekenberg. — Nouveau mode de fabrication d'un extrait de café.
- 314 343. — 19 septembre 1901. — Blossier. — Procédé permettant de fabriquer du caoutchouc en feuilles très minces, très souples, très élastiques, très résistantes et de nuance claire.
- 314 462. — 24 septembre 1901. — Thiele, Finke et Par-

ker. — Procédé pour le raffinage des huiles minérales brutes et de leurs sous-produits distillés.

- 314 464. — 24 septembre 1901. — Kronstein. — Procédé pour rendre insolubles à des températures situées au-dessus de 240° les mélanges d'huile de bois et d'huiles ou résines dessiccatives.
- 314 441. — 23 septembre 1901. — Dietsche. — Installation de brasserie.
- 314 331. — 18 septembre 1901. — Breiningen. — Procédé pour la transformation de la poudre de cacao compressé ou dont on a extrait l'huile en une masse de cacao pour la fabrication du chocolat.
- 314 051. — 6 septembre 1901. — Grandfevre. — Procédé mécanique appliqué à l'extraction de la gutta-percha.
- 313 939. — 27 juillet 1901. — Sivéty de Sigayer. — Nouveau procédé d'extraction de la saccharose des liqueurs saccharifères et notamment des jus de cannes à sucre et de betteraves.
- 313 920. — 31 août 1901. — Prillwitz. — Procédé pour transformer les substances aromatiques des fèves à café en une matière solide.
- 313 970. — 3 septembre 1901. — Société anonyme Kato Coffer Company. — Procédé pour la fabrication d'extrait de café.
- 311 452. — 5 juin 1901. — De Meulemeester. — Procédé et appareil pour la séparation rapide du moût des drèches.
- 314 386. — 29 mai 1901. — Porchère. — Clarifiant pour vins, bières, etc.
- 314 385. — 29 mai 1901. — Porchère. — Nouveau produit, dit *vanillette*, pour remplacer la vanille.
- 311 499. — 5 juin 1901. — Société Sangerhanser Actien Maschinenfabrik und Eisengiesserei normals Hornung et Rabe. — Procédé pour la fabrication du sucre brut sans bas produits.
- 311 577. — 8 juin 1901. — Berstorff et Meyer. — Procédés de fabrication de balles et ballons en caoutchouc et autres articles analogues.
- 314 082. — 7 septembre 1901. — Société Leather Patents limited. — Procédé perfectionné pour enlever les poils, laines, fourrures, etc., des peaux et des cuirs.

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 & C^e.

RECETTES UTILES

Peintures à base de goudron

Il se fabrique depuis plusieurs années des peintures vernissées à base de houdron qui peuvent être employées dans tous les cas où l'on fait usage de l'huile et présentent sur cette dernière les avantages suivants :

Au point de vue de l'économie elles protègent, à poids égal, une

surface de 25 p. c. supérieure à celles que couvrent les peintures à l'huile ; d'autre part, elles sont par elles-mêmes brillantes et vernissées et dispensent du supplément de travail et de dépense imposé par l'emploi des vernis.

Leur siccativité est très grande ; une couche sèche en 2 ou 3 heures, et l'on peut donner facilement 3 couches dans une même journée.

Ces peintures s'appliquent avec la plus grande facilité sur les plâtres frais et sur les murs humides et en empêchent la salpêtration. Elles sont hydrofuges au plus haut degré.

Les peintures à base de goudron tiennent aussi bien sur le ciment, ce qu'on ne peut obtenir sans peine avec la peinture à l'huile, elles adhèrent et font parfaitement corps sur les bois et les métaux. Enfin la dureté extrême qu'elles acquièrent rapidement leur permet de supporter tous les lavages et lessivages, qualité exceptionnelle lorsqu'il s'agit des murs d'hôpitaux et de casernes.

Au point de vue de ces emplois, les peintures à base de goudron empruntent à la forte proportion d'acide phénique contenue dans le liquide qui lui sert de véhicule des propriétés antiseptiques remarquables. Il n'entre d'ailleurs dans leur composition aucun sel de plomb, ce qui les rend inoffensives pour les ouvriers. Ces peintures se préparent dans toute la gamme des couleurs ; il n'y a pas moins de 18 nuances, depuis le blanc supérieur jusqu'au noir.

Vernis brillant pour cuir ordinaire

Pour donner au cuir ordinaire non verni, une belle couleur noire brillante, on se sert de la composition suivante dont on imprègne d'abord le cuir et on termine en donnant une couche d'un vernis dont l'élasticité est assurée :

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| Esprit de-vin purifié. | 100 parties |
| Tanin. | 80 » |
| Extrait de bois de campêche . . . | 4 » |
| Mélasse | 16 » |
| Huile de lin. | 6 » |
| Gutta-percha, dissoute dans de | |
| l'huile de lin bouillante . . . | 1 » |
| Noir de nigrosine | 2 » |

N. ERF.

Conservation des câbles métalliques et cordages

Les câbles métalliques et cordages sont détruits assez rapidement par les agents atmosphériques et cela d'autant plus que les effets du frottement sont plus grands. Voici divers mélanges propres à leur conservation.

Câbles métalliques. — On enduit en moyenne tous les mois le câble avec un mélange de suif et de graphite, cuit à consistance pâteuse.

2° On applique un mélange à chaud de 35 parties de chaux éteinte et 50 à 60 parties de goudron minéral et végétal.

3° Mélange égal de goudron végétal et d'huile de lin brut.

Câbles en chanvre. — Le câble est trempé pendant trois ou quatre jours dans une dissolution de sulfate de cuivre à 15 0/0, puis séché et enduit de goudron.

2° Tremper dans une dissolution aqueuse à 10 0/0 de savon, faire sécher, puis appliquer une couche mince de goudron chaud et faire sécher de nouveau.

Durcissement du mortier

On augmente le durcissement du mortier en le mêlant avec de l'eau sucrée à la place d'eau ordinaire, 5 à 6 kil. de sucre pour 100 litres d'eau suffisent.

En Amérique, on se sert du sang de bœuf délayé dans un tiers de son volume d'eau. La prise est plus rapide ; le mortier est plus dur et plus solide.



Vient de paraître

TEMPÉRATURE ET ÉNERGIES

Essai sur une équation de dimension de la température, ses conséquences thermiques, ses corrélations avec les autres formes de l'énergie

PAR

P. JUPPONT

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Un volume in-16, 97 pages. —

Prix : 2 fr. 50.

ENCYCLOPÉDIE DE L'AMATEUR PHOTOGRAPHE

Par MM. BRUNEL, CHAUX, FORESTIER et REYNER

TITRES DES VOLUMES

1. Choix du matériel. Installation du laboratoire.
2. Le sujet. Mise au point. Temps de pose.
3. Les clichés négatifs.
4. Les épreuves positives.
5. Les Insuccès et la Retouche.
6. La Photographie en plein air.
7. Le Portrait dans les appartements.
8. Les Agrandissements et les Projections.
9. Les Objectifs et la Stéréoscopie.
10. La Photographie en couleurs.

Chaque volume..... 2 fr.

La collection dans un élégant étui..... 20 fr.

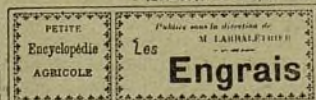


Petite Encyclopédie d'Agriculture

Publiée sous la direction de M. A. LARBALETRIER, Professeur à l'École d'agriculture de Grand Jouan.

En 13 volumes illustrés, couverture en couleurs

TITRES DES VOLUMES



- | | |
|--|------|
| 1. Les Engrais | 1 50 |
| 2. Le Drainage | 1 50 |
| 3. L'Elevage du Bétail | 1 50 |
| 4. Le Jardinage. — Légumes et Fleurs | 1 50 |
| 5. Le Lait, le Beurre et le Fromage | 3 » |
| 6. Constructions rurales, Machines agricoles | 1 50 |
| 7. Les Céréales et Fourrages | 1 50 |
| 8. Les Arbres Fruitières et la Vigne | 3 » |
| 9. Le Cidre et le Poiré | 1 50 |
| 10. Les Volailles, Lapins et Abeilles | 1 50 |
| 11. Conservation des aliments, fruits, légumes, viandes, etc | 3 » |
| 12. Distilleries agricoles. Fabrication de l'alcool | 3 » |

Cette nouvelle Encyclopédie Agricole est publiée sous la direction de M. A. Larbaletrier, le professeur agronome bien connu de nos lecteurs. Selon le sujet dont il traite, chaque volume est mis à la portée de l'agriculteur, du gentleman farmer ou du jardinier, il donne dans un format élégant et commode tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin journellement. — Cette collection aura sa place marquée dans la