

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

Rédacteur en Chef : **FERDINAND JEAN**

N° 100.

TOME IX.

AVRIL 1898.

EXPLOSIFS

Amorces détonantes à l'azotate de diazobenzol en remplacement des amorces au fulminate.

La science des explosifs paraît se perfectionner rapidement. Cependant l'âme des explosifs, les détonateurs, semblent être un peu moins étudiés. Parmi les détonateurs il n'y a guère que le fulminate de mercure qui soit d'un emploi général, le fulminate d'argent étant d'un emploi fort limité.

Le fulminate de mercure, tout en étant très sensible, peut néanmoins être conservé sans danger pour peu que l'on observe certaines précautions. Il a toutefois le grave inconvénient d'être coûteux, même pour celui qui le manufacture quoique ce dernier arrive à réaliser de beaux profits, parfaitement justifiés d'ailleurs par les risques et les dépenses nécessaires. Celui qui n'a pas visité une fabrique de fulminate ne peut avoir idée de toutes les précautions observées en vue d'éviter les accidents. Une fabrique se compose d'une série de petits bâtiments isolés, fort légers, séparés les uns des autres par d'épais murs de terre. Le fulminate est obtenu à l'état de poudre fine et placé automatiquement dans les capsules.

Voici la méthode que j'ai vu fonctionner dans un

grand établissement aux environs de Paris, méthode qui permet de travailler sans danger. Le mercure à employer est nettoyé avec de l'acide nitrique pur étendu d'eau, pendant un jour environ.

On opère alors sur une série de ballons disposés méthodiquement dans une cour. Dans chaque ballon on met 100 grammes de mercure avec 1 kgr. 200 d'acide nitrique à 40° ; quand toutes les traces de mercure ont disparu, que le liquide est froid et reposé, ce qui nécessite environ 3/4 d'heure, on verse le nitrate de mercure formé dans un plus grand ballon. On prend 1 kgr. 200 d'alcool, on en verse du premier coup 1/3, et on agite. La réaction se produit. On la règle en ajoutant le reste de l'alcool. Le plus important est d'éviter une trop vive réaction qui ferait jaillir du ballon l'azotate, et d'empêcher les vapeurs rouges qui pourraient être signe d'un éclatement du ballon. Quand cette opération est finie ; que les vapeurs sont dégagées ; que le liquide est tranquille et un peu refroidi, on verse le contenu du ballon dans un filtre placé dans un entonnoir. Le fulminate se dépose sur le filtre qui est lavé à grande eau, jusqu'à disparition complète de toutes traces d'acides. On débarrasse les filtres en les lavant et on conserve le fulminate dans l'eau. Mouillé, il ne présente aucun danger. On le sèche en l'étendant sur des papiers buvards et en les chan-

geant plusieurs fois. Il convient d'éviter le soleil, de choisir une température égale, d'éviter les courants d'air, car le fulminate, étant très léger, vole et se dépose partout. Une condition importante est de nettoyer soigneusement les lieux où on l'a fabriqué.

Ceci dit, voyons les détonateurs dont nous proposons l'emploi. Ce sont les sels du diazobenzol. Jusqu'à présent les manufacturiers ne se sont guère souciés de leur préparation et pour bien des raisons. Tout d'abord ils évitent quelques tracasseries, un surcroît de préoccupations. Ensuite ils nous disent que les conditions de stabilité du fulminate sont bien connues, mais qu'il n'en est pas de même pour les sels du diazobenzol. Ils ne voient pas jusqu'à quel point les capsules renfermant de l'azotate de diazobenzol, par exemple, sont ou seraient susceptibles de se conserver. Les manufacturiers ne savent pas jusqu'à quel point les autorités permettraient la nouvelle industrie, ils ont peur des restrictions qui pourraient être accumulées. Mais la principale de toutes les raisons, c'est qu'en vertu de son caractère indispensable, le fulminate se vend fort bien. En supposant que les sels du diazobenzol puissent être préparés plus économiquement, il faudrait peut-être le vendre un peu meilleur marché. Bref, les manufacturiers ne voient pas trop leur avantage à eux.

Néanmoins voici ce que nous admettons. Si l'emploi des cartouches au diazobenzol ne peut pas encore être généralisé pour le présent, en Europe du moins, si cet emploi ne pourra avoir lieu que dans un avenir (très proche d'ailleurs), dès à présent ces puissants détonateurs pourraient être employés avec grand succès dans l'industrie minière, en particulier dans les grandes exploitations d'Amérique et d'Australie.

Ces détonateurs sont connus par les savants depuis un bon moment, ils ont été préparés en fort petite quantité. Ils ont été étudiés à la section des Poudres-et-salpêtres dépendant du Ministère de la Guerre de France, peut-être également par les ministères d'autres pays.

Les sels de diazobenzol peuvent être préparés, relativement sans danger, par un chimiste quelconque. En Amérique, par exemple, il serait aisé de fabriquer sur place la consommation hebdomadaire ou mensuelle de ces détonateurs. La préparation est loin d'être compliquée. Voici, par exemple, comment elle peut être effectuée sans risque d'accident. On délaie de l'azotate d'aniline pur dans de l'eau

et on place le tout dans un vase convenablement refroidi à l'aide d'un mélange réfrigérant quelconque. Un tube de verre amène jusqu'au fond un courant d'acide azoteux que l'on fait passer assez lentement. A l'aide d'un thermomètre plongeant dans le vase on a la température qu'il importe de maintenir basse. Ce thermomètre peut être disposé de manière à servir en même temps d'agitateur. Au début de la réaction le mélange se colore en rouge, puis cette coloration devient de plus en plus faible. L'opération est arrêtée lorsqu'il y a commencement de production de bulles d'azote. On ajoute alors un volume d'alcool à la solution en question ; l'azotate de diazobenzol formé est ensuite précipité par un excès d'éther. Ce corps se présente sous forme de flocons blancs très volumineux. Dans une opération conduite avec soin, l'éther doit être à peine jaune paille. Le produit est recueilli sur une toile et lavé à l'éther. L'excès d'éther est éliminé par une compression modérée ; le produit est séché entre du papier buvard à la presse à vis. En opérant avec précaution on a une belle masse blanche que l'on pourrait dessécher sous le vide, si l'on y tient. Le produit obtenu par ce procédé est susceptible de conservation, mais il convient d'éviter l'action de la lumière, de la chaleur et de l'humidité.

En réponse aux gens qui pourraient faire allusion aux dangers d'une telle préparation, je dirai que si une machine à vapeur est confiée à un manœuvre ou à un ouvrier absolument ignorant, il y aurait bien plus de danger que dans la préparation du détonateur. Grâce à l'instruction technique se vulgarisant de plus en plus, il y a légion de chimistes qui se contenteraient d'un salaire de mécaniciens et qui en très peu de temps atteindraient un grand degré d'habileté dans cette préparation de détonateurs. J'affirme que les détonateurs pourraient être fabriqués sur place très avantageusement dans tous les pays où il s'agit de faire progresser l'industrie minière.

Se doute-t-on de tous les changements apportés ! Certains explosifs difficiles à faire détoner, ne le seraient plus. Tout le monde sait que même le fulminate est impuissant dans certains cas.

Toutes les formules qui donnent les effets des charges appliquées à la destruction de collines ou aux excavations minières sont modifiées par les détonateurs ou diazobenzol. Au lieu de s'amuser à forer des petits trous, à y mettre religieusement des charges plus ou moins microscopiques, je main-

tiens qu'en son temps le groupe des explosifs au diazobenzol aura révolutionné toute la pratique de l'exploitation minière.

En ce qui concerne les houillères, je suis bien entendu obligé de faire une restriction. Autre chose. Qui sait si la machine volante de l'avenir ne sera pas actionnée par une détonation progressive (?) des sels du diazobenzol? Sous un volume restreint, quelle quantité d'énergie! Ces dernières remarques pourraient sembler prématurées, néanmoins elles sont possibles.

En somme je conclus en disant, qu'il n'y a pas différence fondamentale de difficultés dans la préparation du fulminate et de l'azotate de diazobenzol et que ce dernier est plus puissant. En outre je prétends que la grande industrie minière progresserait par la fabrication sur place desdits détonateurs. Il n'est pas plus difficile d'avoir un chimiste qu'un mécanicien ou même qu'un mineur. En ce qui concerne les cartouches au diazobenzol, je ne saurais assez presser les manufacturiers de s'occuper de cette question. Il est facile de préparer de ces cartouches et d'observer leur degré de conservation. J'espère bien que nous y parviendrons.

EUG. ACKERMANN.

BROYAGE ET PRÉPARATION DES COULEURS

(Suite)

II. — Couleurs fines.

Nous examinerons sous ce titre les préparations, que l'on fait subir aux couleurs en poudre qui s'emploient spécialement dans les arts. Cela nous conduit naturellement à parler des genres différents à chacun d'eux correspondant une préparation spéciale des couleurs. Nous suivrons l'ordre suivant :

Peinture à l'huile,

Aquarelle,

Gouache, *aguacha*

Pastel.

Tout d'abord, il convient de parler très rapidement des couleurs en nature.

Les anciens connaissaient un assez grand nombre de couleurs. Vitruve et Pline ont décrit la fabrication de la céruse. Les bruns étaient habituellement à base d'oxyde de manganèse, pourtant, ceux de la *Noce Aldobrandine* ont été obtenus par un mélange d'ocre avec du noir; on tirait alors l'ocre rouge d'Égypte.

Davy a trouvé dans les rouges et les jaunes anciens, du minium, du vermillon et du massicot. Parmi les bleus, Vauquelin en a retrouvé un dans des tombeaux égyptiens qui est d'une solidité remarquable, puisqu'il a résisté à 30 siècles et nous est parvenu intact après ce laps de temps énorme.

L'analyse de Vauquelin a fourni les renseignements suivants sur sa composition :

Silice	70
Chaux	9
Oxyde de cuivre...	15
Oxyde de fer.....	1
Soude et potasse...	4

Remarquons, en passant, que les cendres bleues préparées actuellement (bleu au cuivre), sont loin d'avoir la solidité du bleu des anciens. De nos jours, la gamme des couleurs présente une très grande richesse, mais il y en a parmi elles dont la solidité est des plus douteuses. Nous laisserons cette question complètement de côté, quitte à y revenir dans un autre article.

Revenant aux couleurs connues des anciens, il nous faut encore citer : la *terre verte* ou *Verre de Vérone* (argile contenant de l'oxyde de fer, de la magnésie et de la soude); le vert de gris, sur lequel Vitruve s'exprime ainsi : « l'œrugo ou œruca (vert de gris). se fait de la même manière (1), en remplaçant les lames de plomb par les lames de cuivre. »

Nos artistes contemporains peuvent utiliser toute une série de couleurs solides : les jaunes de cadmium, les bleus de cobalt, le bleu d'outremer, le vert émeraude, le vert de zinc, etc., couleurs auxquelles il convient d'ajouter l'admirable série des laques de garance.

Nous ne donnerons aucune indication sur la fabrication proprement dite des couleurs, cette question ne répondant nullement au titre de cet article.

Avant d'examiner les préparations qu'il convient de faire subir aux couleurs pour qu'elles puissent être utilisées, soit dans la peinture à l'huile, soit dans l'aquarelle, la gouache ou le pastel, signalons quelques modes d'emplois anciens ou peu importants.

La peinture à fresque était un genre très courant dans l'antiquité. Ce mode d'emploi des couleurs consistait simplement à les appliquer délayées à l'eau sur un mortier frais.

(1) Cette citation suit une description de la fabrication de la céruse.

La fresque est abandonnée de nos jours ; son emploi exige l'usage de couleurs d'une solidité à tout épreuve.

Les décors pour le théâtre sont peints à la détrempe : les couleurs sont délayées dans une solution de *colle au baquet* ou *colle de peau*. Celle-ci s'obtient en faisant bouillir dans l'eau, soit des rognures de peau (brochettes), soit de longs fils obtenus en décomposant les peaux de lapin (vermicelle).

Enfin, comme genre ancien, il faut encore signaler la peinture à la cire et la peinture à l'encaustique qui permettent d'obtenir des tons mats d'un bel effet artistique. Dans le premier cas, on délaye les couleurs dans de la cire fondue et on applique le tout sur la surface à décorer maintenue elle-même chaude.

Comme il y a une certaine difficulté d'application, on peut remplacer la cire par de l'encaustique (mélange épais de cire et d'essence de térébenthine). On ajoute parfois du vernis ou de l'huile de lin cuite, toujours dans le but d'avoir un mélange plus fluide. On peut remarquer, dans l'église Saint-Vincent-de-Paul, des peintures faites par un procédé analogue.

Peinture à l'huile. — Les couleurs qui doivent servir dans la peinture d'art sont broyées très finement à l'huile. On emploie pour cela de l'huile d'œillette très pure. Un choix minutieux de l'huile et une parfaite fabrication des poudres sont les éléments de base pour pouvoir offrir aux artistes des produits de valeur.

Le broyage s'effectue le plus souvent à la main (certaines couleurs, les laques notamment, ne supportent pas un autre broyage).

Le mélange de la poudre avec l'huile se fait d'abord à l'aide d'un long couteau flexible. Une petite quantité de cette pâte est placée sur une table bien plane en granit ou en verre dépoli. Une molette très lourde, en granit ou en porcelaine promenée de haut en bas et de droite à gauche, permet ainsi d'obtenir un broyage très fin, mais qui exige une main-d'œuvre considérable. Prenons pour exemple une laque de garance ; pour obtenir 1 kgr. de produit broyé il faut environ une journée de travail. Aussi, pour certaines couleurs, on peut arriver à réduire cette main-d'œuvre dans une très grande proportion en employant des machines à cylindres comme celles dont nous avons parlé précédemment, mais de tailles bien réduites. L'usage d'une petite machine et la substitution de cylindres en

porcelaine aux cylindres en granit, permet d'obtenir une finesse très grande au broyage. On arrive à faire une économie de main-d'œuvre dans la proportion de 50 à 75 pour 100. Voyons maintenant quelques nuances pour les proportions de poudre et d'huile.

Carmin.

Carmin nacarat.....	200
Huile d'œillette.....	150

Laque carminée.

Laque.....	200
Huile d'œillette.....	175

Laque de garance.

Laque de garance foncée.	400
Huile d'œillette.....	220

Toutes ces indications n'ont de valeur que dans un cas particulier, car tout dépend de la couleur qui peut être obtenue par des procédés de fabrication bien différents.

Pour un certain nombre de couleurs, on ajoute pendant le broyage un mélange de cire et d'huile d'œillette, mélange préparé dans les proportions suivantes :

Cire vierge....	0 k. 750
Huile d'œillette	2 k. 500

Citons deux exemples d'un broyage fait dans ces conditions :

Noir de vigne.

Noir de vigne.....	100
Huile d'œillette....	60
Cire à l'huile..	7

Vert émeraude.

Vert.....	300
Huile d'œillette....	250
Cire à l'huile.....	80

Les couleurs broyées sont ensuite enfermées dans des tubes en étain fermés par un bouchon à vis. La pâte est placée dans un cylindre à l'intérieur duquel se meut un piston que l'on fait manœuvrer à l'aide d'une vis ; à l'une des extrémités on peut placer une série de tubes creux en cuivre de longueurs et de diamètres différents ; sur ces tubes on glisse les tubes en étain, le bouchon étant vissé.

Le mouvement du piston chasse la couleur du tube creux ; elle entre alors dans le tube en étain tout en le déplaçant. On ferme celui-ci à l'aide d'une pince, en faisant deux plis. Le tube nettoyé est recouvert d'une large bande en papier de couleur,

assortie à celle enfermée dans le tube. Cette bande, appelée *manchette*, est recouverte d'une étiquette portant le nom de la couleur et la marque du fabricant.

On fait des tubes de toutes dimensions, désignés par des numéros. Voici leurs dimensions et leurs contenances.

Numéros	Diamètre en m/m.	Hauteur en m/m.	Contenance en c.c.
1	13	42	3
2	13	52	5
3	13	75	8
5	19	62	10
6	19	83	15
8	19	120	15
10	25	145	55

On obtient, en soignant un peu moins le broyage et en ne faisant usage que de couleurs relativement bon marché, toute une gamme de nuances destinées à la décoration et aux grands travaux artistiques. Généralement les tubes les plus petits, et aussi les plus courants, vendus pour cet usage sont des tubes n° 10.

Aquarelle. — Le nom indique que l'on se trouve en présence d'un genre de peinture à l'eau. Au moyen âge, toutes les enluminures étaient obtenues à l'aide de couleurs délayées dans l'eau. Ce sont les Anglais qui ont donné une certaine importance à l'aquarelle et tout le monde connaît leur fameuse société des aquarellistes, association qui est aujourd'hui presque centenaire.

L'aquarelle se fait comme le lavis; on part des teintes claires pour terminer par les tons les plus foncés.

Les couleurs en poudre préparées pour l'aquarelle subissent un broyage à l'eau et, comme aujourd'hui on les broie en tubes comme les couleurs pour la peinture à l'huile, on ajoute pendant le broyage une solution gommeuse et de la glycérine: on obtient ainsi ce qu'on appelle les *couleurs moites*. Pourtant, on livre aussi les couleurs pour aquarelle sous forme de pastilles placées dans de petits godets en porcelaine. La solution gommeuse est une dissolution saturée de gomme arabique.

Voici le mélange broyé pour quelques nuances:

Blanc d'argent.

Blanc d'argent.....	200
Glycérine.....	30
Solution gommeuse.	30
Eau.....	20

Bleu de cobalt.

Bleu de cobalt.....	130
Glycérine.....	50
Solution gommeuse.	50
Eau.....	90

Jaune de Naples.

Jaune de Naples.....	100
Glycérine.....	15
Solution gommeuse.	10
Eau.....	10

Les couleurs moites se mettent en tubes de deux dimensions; les tubes n° 1 et n° 2 qui sont désignés commercialement sous les noms de *demi-tube* et *tube*.

Gouache (1). — Les éventails peints au siècle dernier ont été faits en grande partie à la gouache, sorte de peinture en détrempe. On fait, dans les gouaches, fort peu de nuances, et le travail est conduit d'une façon diamétralement opposé au travail de l'aquarelle. Pour l'aquarelle, on emploie du papier à grains très prononcés, pour la gouache, au contraire, du papier lisse et on commence par l'application des tons les plus foncés. Tous les effets de gouache sont obtenus en épaisseur, tandis que l'aquarelle permet, en général, des effets de transparence.

On évite la détrempe d'une teinte par la suivante en employant le fiel de bœuf. On prépare celui-ci en faisant bouillir le fiel naturel avec du noir de quille pendant une heure, ajoutant de l'alcool, filtrant et étendant le liquide filtré avec de l'eau.

Fiel de bœuf...	600
Noir de quille..	100
Alcool.....	300 cm.
Eau.....	1 litre

Quand on prépare soi-même une gouache on délaye la couleur en poudre dans une solution gommeuse, en employant juste assez de cette solution pour fixer la couleur sur le papier, mais en évitant l'excès qui donnerait du brillant et ferait perdre par suite tout l'effet artistique cherché.

L'industrie prépare des couleurs pour gouache par broyage des poudres avec une solution gommeuse à laquelle on ajoute parfois un sirop de sucre.

Ci-dessous nous donnons quelques exemples:

(1) De l'italien *guazzare*.

Blanc d'argent.

Blanc d'argent.....	250
Solution gommeuse.	250
Eau.....	40

Blanc d'argent.

Blanc d'argent.....	350
Solution gommeuse.	50
Sirop de sucre.....	20
Eau.....	20

Rouge de Venise.

Rouge.....	300
Solution gommeuse.	70
Sirop de sucre.....	40
Eau.....	100

Jaune de chrome.

Jaune.....	500
Solution gommeuse.	200

A l'aide des gouaches, on obtient rapidement de fort beaux modèles pour papiers peints, tapisseries, etc. Enfin, on s'en sert pour décorer quantité d'objets : boîtes de confiserie, écrans, etc.

Les gouaches préparées se livrent dans de petits flacons en verre.

Pastel. — Le pastel est un dessin fait à l'aide de crayons de couleurs, *tendres, demi-durs* ou *durs*, sur une esquisse très légère au fusain. Les pastels tendres s'écrasent et s'étendent à l'estampe, les deux autres s'emploient comme les crayons.

On prépare, en chaque couleur, toute une série de tons dégradés. La pâte à colorer, formant le corps du pastel, est un blanc, généralement de la terre de pipes ou du blanc d'Espagne. La pâte est coulée en cylindres, ceux-ci sont découpés à longueur et mis à sécher. Voici, par exemple, comment on peut obtenir une série de pastels bleus.

Premier ton.

Bleu.....	500	Blanc.....	410
-----------	-----	------------	-----

Deuxième ton.

Bleu.....	400	Blanc.....	260
-----------	-----	------------	-----

Troisième ton.

Bleu.....	200	Blanc.....	350
-----------	-----	------------	-----

Quatrième ton.

Bleu.....	100	Blanc.....	400
-----------	-----	------------	-----

Cinquième ton.

Bleu.....	50	Blanc.....	400
-----------	----	------------	-----

Sixième ton.

Bleu.....	20	Blanc.....	500
-----------	----	------------	-----

Septième ton.

Bleu.....	5	Blanc.....	500
-----------	---	------------	-----

Le pastel se fait sur un papier à grains, non collé. Il y a une adhérence très faible, aussi est-on obligé de mettre les œuvres sous verre. Pour éviter, on a proposé de *fixer* à l'aide de vernis dits *fixatifs* (solutions alcooliques et sucrées de gomme laque). Ces produits se vendent, mais le caractère du pastel disparaît par perte de velouté et de la fraîcheur qui caractérisent ce genre.

On a très bien défini cet emploi des fixatifs pour le pastel, en disant que c'était vouloir mettre un vernis sur les joues d'une jeune fille.

On prépare par une méthode analogue, toute la série des crayons de couleur.

CH. COFFIGNIER.

MATIÈRES TARTREUSES

par M. Léonce Fabre, ingénieur-chimiste.

On sait que le vin conservé dans les foudres ou autres récipients analogues précipite peu à peu à l'état de « lie » une partie de son bitartrate de potasse qui entraîne avec lui un peu de matière colorante partiellement oxydée, quelques substances albuminoïdes et grasses, ainsi que la presque totalité des ferments organisés. La lie du vin qui contient de 5 à 30 0/0 de son poids de ces matières organiques est, comme on le voit, un produit des plus complexes, et la valeur réelle de ce produit industriel se concentre toute sur le bitartrate de potassium et le tartrate de chaux qui en forment la partie restante.

Le bitartrate de potassium suit la loi de solubilité dans l'eau énoncée par M. Ch. Blarez. Si Q_θ = quantité de sel dissous dans 100 gr. de solution à θ° , on a :

$$Q_\theta = 0,351 + 0,00151 \theta + 0,00055 \theta^2$$

ou plus simplement

$$Q_\theta = 0,369 + 0,000569 \theta^2.$$

Au contraire, le tartrate de chaux est insoluble. A côté de ces sels, on trouve en faibles proportions du phosphate de chaux, du sulfate et phosphate de potasse et un peu de magnésie.

*Les éléments constitutifs du vin se retrouvent en partie dans la lie ; c'est ainsi que l'on y rencontre les matières astringentes, dont certaines sont incolores et jouissent des propriétés des catéchines, et de l'acide tannique, connues sous le nom

générique d'œnotannins, dont on peut faire le dosage par les procédés de M. Ferdinand Jean en ayant soin, toutefois, de concentrer la liqueur provenant de la lie. Les autres matières astringentes sont colorées, riches en azote et désignées sous le nom générique « d'acides œnoliques ». Dans les lies de fouet ou de collage la matière rose et riche en azote, qui accompagne la matière colorante rouge du vin, se concentre, au lieu que dans les lies ordinaires on rencontre surtout la matière violette qui n'est autre que le sel ferreux de la matière colorante. Dans les lies provenant des vins de « carignane » on rencontre notamment l'acide œnolique $C^{47}H^{40}AzO^2$.

D'ailleurs la matière colorante des lies, dont les tannins colorants des vins forment la majeure partie ainsi que les pigments azotés particuliers qui s'insolubilisent lentement dans les vins naturels et passent dans les lies d'où l'on peut les en retirer par un traitement à l'alcool acidulé d'acide tartrique, donne une teinture rouge rubis qui peut être employée comme colorant pour frauder des vins blancs, mauvais colorant qui, à la suite de quelques mois, dépose pour laisser un liquide trouble et décoloré.

La lie de vin peut être également riche en matières sucrées, surtout si l'on a affaire à des lies de vin doux des pays chauds ou de raisins secs, et à côté de la glucose et de la lévulose, on rencontre des dextrines, des pectines, des gommes que M. A. Deschamp désigne sous le nom de « matière dextrogyre A » et « matière dextrogyre B ». Il est vrai que le vin renferme une gomme formée de deux substances cristallisables, insipides, l'une soluble dans l'alcool, l'autre insoluble; cette dernière, en faible quantité dans les lies de vin naturel, se rencontre dans les lies de raisins secs en plus grandes proportions.

L'acide malique et les malates de chaux sont également dans les lies de vin, surtout si ces dernières proviennent de vinasses mal mûries que l'on a traitées par un trop grand excès de chaux.

Outre la nature complexe de la lie de vin qui se dépose au fond des tonneaux, du tartre qui en garnit les douelles, il est à remarquer que, selon les sophistications des vins, les éléments constitutifs varient dans leurs proportions.

En introduisant du sulfate de chaux, de magnésie, d'alumine ainsi que les impuretés du plâtre, le plâtrage diminue la teneur en bitartrate et augmente celle en tartrate de chaux qui se forme par

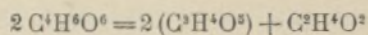
suite de la précipitation de l'acide tartrique libre du vin.

Le phosphatage augmente la teneur en bitartrate.

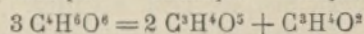
Les lies subissent également l'influence des collages — à la gélatine, à l'albumine — et celle de l'alunage qui augmente notablement la teneur en alumine. L'addition des tannins qui entraînent les substances albuminoïdes et clarifient le vin forme avec les substances gélatineuses des combinaisons insolubles que l'on retrouve dans les lies.

Pour combattre certaines maladies des vins, les divers procédés employés modifient les proportions constitutives des lies. C'est ainsi que quand on veut guérir des vins ascendants ou piqués c'est-à-dire atteints du « mycoderma aceti », on les chauffe à 60° et on les traite par le procédé Liebig, qui consiste à les additionner de tartrate neutre de potasse. Il se produit ainsi du bitartrate acide de potasse qui se précipite et que l'on retrouve dans la lie et dans le tartre.

Dans les vins tournés le tartrate et l'acide tartrique disparaissent transformés par le microbe de la maladie, suivant les équations de M. A. Gautier.

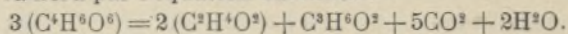


acide acide acide
tartrique. tartronique. acétique.



acide
lactique.

La richesse tartrique de pareilles lies diminue de ce fait et elle devient très faible lorsque le vin est atteint de la maladie de la pousse, on s'en convaincra par l'équation suivante :



acide
propionique.

Essai des dérivés tartriques du vin (1). — Après cette étude rapide des matières tartreuses dont la composition peut varier à l'infini, il y a lieu d'estimer quantitativement les éléments intéressant l'industrie, c'est-à-dire le bitartrate de potasse et le tartrate de chaux ou d'une manière générale l'acide tartrique sous l'un ou l'autre état. Selon que le produit doit être vendu à un raffineur de crème de tartre ou à un fabricant d'acide tartrique, on fait ou l'analyse du bitartrate de potasse ou celle de l'acide tartrique total. Toutefois il est à remarquer que par suite de la rareté et de la cherté des produits tartriques, les vendeurs de lie qui ne ven-

(1) Voir nos 87 et 88, mars-avril 1897. *Revue de Chimie Industrielle*.

daient qu'au bitartrate ont compris quel bénéfice ils laissaient aux raffineurs de tartre en ne tenant pas compte du tartrate de chaux, qui préexiste dans les lies et qu'ils savent fort bien récupérer, en l'associant à une partie équivalente de bisulfate de potasse.

Toutefois l'extraction de ce dernier sel nécessite une manutention chimique beaucoup plus onéreuse ce qui oblige donc le vendeur à en tenir compte lorsqu'il s'adresse à un raffineur de crème de tartre.

D'ailleurs, ce produit ayant toujours une valeur selon la teneur qu'il présentera dans la lie, l'acheteur doit en tenir compte; c'est pourquoi tout d'abord, en dehors des nombreux procédés d'analyse dont la *Revue de Chimie* a déjà fait mention, grâce aux soins du Dr Carles, nous vous soumettons un dosage au bitartrate des plus exacts publié dans le *Frésenius Leitschift für analytische Chemie*, 1885, 3^e livraison.

Analyse du bitartrate par le procédé Klein. — Ce procédé est basé sur la solubilité du bitartrate dans l'eau bouillante et son insolubilité en présence d'une solution de chlorure de potassium.

On dissout dans 3/4 de litre d'eau bouillante 3 gr. 76 de matière. On laisse refroidir et on y ajoute de l'eau distillée jusqu'à 1 litre. On filtre 500 cc. que l'on dessèche au bain-marie en y ajoutant 5 gr. de chlorure de potassium. On a soin d'agiter fortement pendant 1/4 d'heure le contenu de la capsule jusqu'à ce que le tout soit bien refroidi; ensuite on jette sur un filtre sans pli et on lave le filtratum avec de la solution de chlorure de potassium.

On évapore ensuite le liquide qui mouille le bitartrate en laissant le filtre quelques minutes à l'étuve. On jette ce filtre sec dans un vase tronconique en ajoutant de l'eau distillée et l'on titre avec une solution normale de soude, au tournesol ou à la phtaleïne du phénol, le liquide bouillant.

Si l'on a n. cc. de liqueur normale de soude, on a :

$$\text{Bitartrate } 0/0 = \left(\frac{2 \times 188 \times 0,031 \times 100}{62 \times 1,88} \right) n = n \times 40$$

Remarque. — Il faut que la lie soit très finement pulvérisée et que par l'eau bouillante elle soit bien épuisée, ce que l'on obtiendra en opérant deux ou trois lavages successifs de la lie qu'on laisse déposer un peu après chaque lavage bouillant. Il faut ensuite laisser refroidir la capsule le

plus longtemps possible (après addition de KCl) en la soumettant à un courant d'air très froid (1).

Ce procédé d'analyse présente de sérieux avantages sur les divers dosages préconisés, notamment sur le procédé acidimétrique direct le plus simple mais aussi le moins exempt de fausses indications car les tartres et les lies bien plus encore renferment toujours des acides organiques autres que l'acide tartrique qui sont susceptibles de majorer les résultats. Les acides tannique, acétique, pectique, malique, etc., sont donc là une cause d'erreur naturelle.

Enfin, il suffit d'introduire fallacieusement aux lies de vins des sels acides pour donner des résultats erronés. Quant au procédé anglais qui présente les mêmes inconvénients, il est aujourd'hui complètement démodé et la méthode allemande qui dose théoriquement tout le bitartrate et qui demande deux bonnes journées d'opération donne des résultats parfois majorés par suite de décomposition du tartrate de chaux.

Essai à l'acidité totale. — Dans cette analyse, on se propose de doser l'acide tartrique total qui existe dans la lie de vin et les tartres sous forme de bitartrate de potassium et de tartrate de chaux. On peut pratiquer cet essai qui intéresse particulièrement le fabricant d'acide tartrique de deux façons: 1^o En convertissant tout l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux; 2^o En transformant tout ce même acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse.

1^o Dosage de l'acide tartrique total à l'état de tartrate de chaux. — PROCÉDÉ MARSEILLAIS. — Ce procédé gravimétrique qui ne demande pas une manutention très délicate consiste à transformer les sels tartriques contenus dans les lies et tartres en tartrate neutre de chaux et à en déduire le degré d'acidité totale.

Mode opératoire. — Peser 50 gr. de lie brute réduite en poudre fine. On attaque ensuite dans une capsule en porcelaine d'environ 1 litre par 100 cc. d'acide chlorhydrique blanc à 20° B, afin de mettre tout l'acide tartrique en liberté. On mélange intimement et on laisse digérer 3 heures à froid (minimum). On ajoute alors 45 cc. de carbonate de chaux pour neutraliser l'excès de HCl et pour former CaCl² qui reste en dissolution. On délaye avec 100 cc. d'eau distillée et on agite jusqu'à

(1) L'insolubilité du bitartrate de potassium, en présence du KCl, n'est vraie que pour de faibles températures. M. Ch. Blarez a énoncé sa loi de variation.

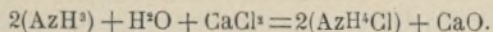
complète disparition de la mousse produite par CO_2 . L'on verse le tout dans un ballon jaugé de 400 cc. dont on complète le volume avec H_2O . On jette ensuite sur un filtre et l'on prélève sur le filtratum un volume de :

188 cc. pour les lies ordinaires.

200 cc. pour les tartres et lies riches.

On tient compte dans le premier cas du volume des matières étrangères qui restent sur le filtre (matières gommeuses, mucilages, ligneux, colles, siliques...) et qui sont négligeables dans le second cas. Dans la liqueur, on a en dissolution l'acide tartrique libre, du CaCl_2 en excès, des tannates solubles, des gallates, pectates, des matières colorantes à l'état de laques, fer, alumine, etc.

On verse les 188 cc. (ou les 200 cc.) dans un verre à pied, on y ajoute de l' AzH_3 jusqu'à réaction alcaline. On a la réaction suivante :



La chaux naissante se combine à $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ pour donner $\text{C}^4\text{H}^6\text{CaO}^6$. Après quoi on ramène à une réaction légèrement acide avec de l'acide acétique afin d'empêcher la solubilité du tartrate de chaux qui devient insoluble en liqueur acide. On laisse reposer 6 heures. Le tartrate de chaux se précipite et au-dessus du précipité il y a une couche trouble que l'on décante avec soin. On ajoute la même quantité d'eau que celle prélevée dans la décantation. On laisse déposer de nouveau. On décante. On réunit sur un filtre plissé taré et on lave jusqu'à ce que la solution ne présente plus de saveur à la langue. On ferme le filtre en ayant soin de rabattre un à un les plis. On sort le tartrate de chaux de l'entonnoir et on le porte une demi-heure sur une brique, puis dans l'étuve qui ne doit pas dépasser 75° . Environ deux heures après, alors que sous la pression des doigts le tartrate de chaux desséché craque légèrement, on opère la première pesée au centigramme près; on remet à l'étuve une demi-heure, on pèse une seconde fois et l'on recommence de demi-heure en demi-heure jusqu'à ce que la différence entre les deux poids trouvés se trouve comprise entre 0,10 et 0,15.

Le tartrate de chaux cristallise avec $4\text{H}_2\text{O}$ et a pour poids atomique 260.

Comme l'on a pris 50 gr. de matière et que l'on a opéré sur la moitié, il vaut :

$$\text{Acidité } \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6/0 = \frac{100}{25} \times \frac{150}{260} \text{ p.} = 4 \times 0,5769 \text{ p.}$$

p étant le poids de tartrate de chaux.

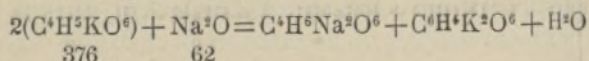
Le tartrate de chaux obtenu présente une faible coloration due à la présence de quelque laque insoluble formée par l'alumine et l'oxyde de fer avec la matière colorante. L'alumine qui, dans la longue précipitation du tartrate de chaux se serait déposée, est en partie éliminée par la décantation. On retrouve également dans le tartrate des traces de sulfate de chaux ainsi que des phosphates de chaux et de magnésie. Les malates de chaux se précipitent tardivement dans le mélange. Il faut éviter de trop laver le tartrate de chaux, qui est faiblement soluble dans l'eau, lorsqu'il ne se trouve pas en liqueur acide et de trop le dessécher à l'étuve.

2° *Dosage de l'acide tartrique total à l'état de bitartrate de potassium.* — PROCÉDÉ GOLDBERG MODIFIÉ. — Ce procédé n'est autre que celui de Goldemberg et Richomond, dans lequel la matière tartreuse est tout d'abord attaquée par l'acide chlorhydrique, qui met ainsi tout l'acide tartrique en liberté.

On procède comme suit : Peser exactement 6 gr. de lie pulvérulente que l'on verse dans un ballon jaugé de 100 cc. On ajoute 3 cc. d'acide chlorhydrique pur à 22° B et l'on additionne de 15 cc. d'eau distillée. On agite vivement le ballon jusqu'à ce que toute la matière se trouve bien en contact avec l'acide. On abandonne environ pendant trois heures (minimum); après quoi on complète le volume à 100 cc. avec eau distillée. On remue bien le mélange que l'on abandonne ensuite au repos pendant $1/4$ d'heure. On jette sur un filtre plissé et l'on recueille 50 cc. du filtratum dans une capsule en porcelaine. On ajoute 3 gr. de carbonate de potasse pur: on chauffe et on agite le mélange avec un agitateur en verre. Le liquide est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse. Brusquement, on retire la capsule du feu, on supprime la source de chaleur. On ajoute alors 4 ou 5 gr. d'acide acétique cristallisable. Agiter vivement et détruire les grumeaux qui ont pu se former. Au bout d'un $1/4$ d'heure, on délaye minutieusement avec 100 cc. d'alcool à 95° . Laisser en contact environ une heure en assurant bien le mélange. Filtrer alors sur un filtre sans plis. Laver le précipité avec l'alcool fort (95°) jusqu'à ce que quelques gouttes de cet alcool ne rougissent plus le tournesol. Laisser évaporer l'alcool qui mouille le filtre. On jette ce dernier avec le précipité dans un matras conique et l'on ajoute l'eau distillée que l'on porte à l'ébullition pour bien dissoudre le bitartrate. On titre le

liquide bouillant avec la liqueur sodique en présence de la phthaléine du phénol.

On a l'équation :



A 62 gr. de Na^2O correspond 376 gr. de bitartrate de potasse, c'est-à-dire 2×150 d'acide tartrique;

1 gr. correspondra : $\frac{2 \times 150}{62}$

A 1 cc. de liqueur normale représentant 0,031 de

Na^2O correspondra $\frac{2 \times 150 \times 0,031}{62} = 0,150$

Si l'on a versé N cc. pour obtenir la neutralité, comme l'on a opéré sur 3 gr. de matière, il vient :

$$\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6 \text{ 0/0} = \frac{N \times 0,150 \times 100}{3} = 5 N (1).$$

Correction. — Au début de l'analyse dans le ballon jaugé de 100 cc., on n'a pas exactement 100 cc. du liquide à cause du dépôt formé par la lie. Jusqu'à des lies de vin d'une teneur de 20 0/0 de $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6$, on retranche 0 gr. 7 du résultat trouvé et pour les teneurs plus élevées si N est la différence entre la teneur fournie par l'équation (1) et la teneur 20, on retranche du résultat trouvé dans (1) $0,7 + 0,02 N$ et l'équation, avec sa correction devient

$$\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6 \text{ 0/0} = 5 n - (0,7 + 0,02 (5n - 20))$$

Cette correction est fournie par l'expérience qui a confirmé toujours l'exactitude des résultats qu'elle donne.

Dans le cas des tartres bruts, des tartrates de chaux, l'on fait digérer 3 gr. de matière dans l'acide chlorhydrique et l'on continue l'opération comme précédemment. Toutefois, dans le résultat, il est inutile de faire de correction, la matière se dissolvant intégralement dans HCl, et si N est le nombre de cc. de liqueur normale versé pour obtenir la neutralité, il vient :

$$\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6 \text{ 0/0} = 10 N$$

Fraudes (1). — Sans passer en revue les diverses fraudes que l'on peut faire subir au tartre et lies de vin, nous noterons celle qui consiste à additionner le dérivé tartrique d'un sel acide de potasse pour faire croire à une plus forte teneur en bitartrate, notamment le bisulfate. Toutefois avec les procédés Klein et Goldemberg, cette fraude n'a plus d'intérêt puisque les acides autres que l'acide tartrique sont éliminés dans les eaux de lavage

(1) Consulter les « Dérivés tartriques du vin » ; par le Dr Charles (Feret et fils, éditeurs, Bordeaux).

au KCl et à l'alcool. Cette fraude qui peut faire commettre une erreur grossière puisque 100 gr. de bisulfate agissent sur la liqueur sodique comme le feraient 138,20 de bitartrate de potasse pure, ne peut être décelée si l'essayeur-analyste a l'habitude de titrer avec les procédés anglais ou acidimétrique direct.

Une fraude assez curieuse consiste en l'addition d'alun de chrome à la lie ou au tartre. Ce sel présente en dissolution une réaction acide par suite de la présence de l'acide sulfurique libre et les cristaux broyés ont le même aspect que la lie. Les chiffres donnés par les méthodes anglaise ou acidimétrique directe seront majorés et, par la méthode marseillaise, l'on ne pourra connaître sa teneur exacte en $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^6$, car l'alun de chrome, soluble dans HCl donne par AzH^3 un précipité gélatineux qui englobe le tartrate de chaux précipité et qui a la coloration (vert gris clair d'hydrate de chrome) analogue en partie à la laque présente dans le sel de chaux. A la pesée, on obtiendra donc des poids de beaucoup supérieurs.

C'est pourquoi il y a lieu de préconiser les procédés Klein et Goldemberg modifiés dont les résultats tout en éliminant les fraudes, sont toujours d'une exactitude parfaite.

LEONCE FABRE,
Ingénieur-Chimiste,
Licencié ès-Sciences physiques.

L'ARGENTAURUM

On a fait quelque bruit autour de la prétendue découverte du docteur Stephen H. Emmens, qui n'ose pas encore dire catégoriquement qu'il peut faire de l'or, mais un métal qui y ressemblerait beaucoup et qu'il a nommé, pour cette raison, l'*argentaurem*. Cette ressemblance est si frappante que le bureau d'essai de la monnaie aurait acheté, paraît-il, de l'*argentaurem* pour de l'or ; c'est peut-être excessif et la nouvelle, dans tous les cas, mérite confirmation.

Bien plus, ce singulier métal aurait déjà été examiné à Paris et l'on a même été jusqu'à affirmer qu'il offre tous les caractères de l'or : traité par l'eau régale, il donnerait un chlorure liquide ayant les mêmes propriétés que le chlorure d'or ; par l'acide azotique, froid ou bouillant, il ne serait pas attaqué, et c'est ce qu'on observe également lorsqu'il s'agit de l'or. Chauffé dans un feu de charbon

au rouge blanc, il ne subirait aucune modification.

Sa couleur normale serait celle de l'*or femelle*; pourtant, après avoir été chauffé longtemps à une haute température, il se flamberait et prendrait ensuite une teinte se confondant avec celle de l'or mâle.

« Pour arriver à fabriquer son argentaurum, le docteur Emmens s'est inspiré, dit-il, de la doctrine de l'unité de la matière, proclamée par tous les hermétistes et dont le principe est : « *la Matière est une; elle vit, elle évolue.* » Si donc l'on veut faire dévier le cours de cette évolution par un changement moléculaire, il faut appliquer les lois dynamiques spéciales que nous avons perdues depuis Pythagore, mais qui existent et qui permettent d'obtenir tel ou tel corps à volonté, qu'il soit reconnu simple ou composé. Le savant peut donc agir dans son laboratoire comme la nature au sein de l'univers.

« Le docteur Emmens a cru trouver une de ces lois dynamiques qu'il aurait appliquée; il aurait ainsi changé le groupement moléculaire de l'argent dans le sens de celui de l'or. La méthode restant secrète, voici la marche qu'il a suivie en opérant sur des *dollars mexicains* d'argent : 1^o traitement mécanique; 2^o action d'un fondant et granulation; 3^o traitement mécanique; 4^o traitement par les composés oxygénés de l'azote (acide nitrique modifié); 5^o affinage ».

Le traitement mécanique est considéré par ce chimiste comme la cause principale de tout le changement moléculaire; l'action du fondant et la granulation servent à rendre les agrégats moléculaires capables de décomposition et de recombinaison.

« Si vous voulez essayer, dit M. Emmens, l'effet combiné de la compression et d'une température très basse, vous produirez aisément un peu d'or. Prenez un dollar mexicain (entièrement exempt d'or, sauf peut-être des traces) et mettez-le dans un appareil qui empêche ses particules de se répandre au dehors, lorsqu'il aura été divisé. Alors, soumettez le mélange à un battage puissant, rapide, continu, et dans des conditions frigorifiques telles que les chocs répétés ne puissent produire même une élévation de température momentanée. Faites l'essai d'heure en heure, et vous trouverez un mélange d'or et d'argent, riche en or. S'il y avait déjà des traces d'or, l'opération se ferait

plus vite et plus facilement, et la quantité d'or serait plus considérable ».

La première notion, qui se dégage des prescriptions du docteur Emmens, c'est que les métaux à poids atomiques élevés, de grande densité, sont les plus précieux; et que, par le laminage, le battage et l'érouissage dans un milieu adiabatique, il est possible d'augmenter leurs qualités.

Nous le savions déjà; avant de crier au miracle, ne serait-il pas bon de consulter les règles qui régissent aussi bien les variations des propriétés chimiques que celles des propriétés physiques, et de se rappeler que presque toutes les propriétés des corps simples sont liées très étroitement à leurs poids atomiques : *elles sont des fonctions et même des fonctions périodiques de ces poids.*

L'une des rares propriétés des corps qui, jusqu'ici, aient été mesurées avec précision, est leur densité à l'état solide; or, elle se montre clairement fonction périodique du poids atomique; elle diminue et augmente régulièrement à mesure que le poids atomique augmente.

« La dépendance, dit Lothar Meyer, dans laquelle se trouve la densité par rapport aux poids atomiques se manifeste surtout quand on considère non pas la densité en elle-même, mais le rapport du poids atomique à la densité; en d'autres termes, si on considère non pas la masse qui est contenue dans l'unité de volume, mais le volume occupé par la masse des atomes. Ce volume, que nous appelons le volume atomique, ne peut pas encore être mesuré d'une manière absolue, mais on peut le rapporter à une densité relative en comparant l'espace occupé par des masses des divers éléments, proportionnelles à leur poids atomique. Si l'on prend pour unité de densité la densité de l'eau liquide et, pour unité de volume, le volume occupé par l'unité de poids de l'eau, les volumes atomiques des éléments seront représentés par les quotients de leur poids atomique par leur densité ».

Ainsi les poids atomiques de l'argent et de l'or sont :

$$\text{Ag} = 108; \quad \text{Au} = 197,5$$

Les densités de ces métaux par rapport à l'eau sont :

$$\text{Ag} = 10,5; \quad \text{Au} = 19,3$$

Par conséquent, leur volume atomique sera :

$$\text{Ag} = \frac{108}{10,5} = 10,2857; \quad \text{Au} = \frac{197,5}{19,3} = 10,2332$$

Ceci signifie, en prenant les unités du système métrique, que 10 g. 5 d'argent occupent un volume

de 10 cc. 2857 et que 19 g. 3 occupent un volume de 10 cc. 2332.

Considérons un instant l'argentaurum comme un corps simple; nous voyons que, entre l'argent et l'or, il existe des différences assez notables pour que un ou plusieurs éléments puissent y être intercalés. De plus, l'argent fondu possède la propriété de dissoudre 22 fois son volume d'oxygène, qui se dégage brusquement par solidification en produisant des déchirures à la surface du métal; ce phénomène, bien connu sous le nom de *rochage*, prouve que l'argent est un métal très poreux, très apte à subir l'opération de l'écrouissage. Dumas a démontré que, même après refroidissement, l'argent retient environ son volume d'oxygène que l'on peut mettre en liberté en le chauffant dans le vide vers 600°. Il est donc facile de comprendre que la densité de l'argent est très variable, suivant l'état moléculaire dans lequel il se trouve, et que la compression, sous n'importe quelle forme, contribue beaucoup à l'augmenter. Une seule chose resterait très difficile à expliquer sans l'intervention de corps étrangers; c'est le changement de couleur progressif jusqu'au virage complet au jaune d'or.

S'appuyant sur la loi de périodicité des éléments, le savant professeur Mendéléeff a représenté toutes les relations des corps simples entre eux; il a rangé les éléments d'après la progression de leur poids atomique en les disposant en deux systèmes de séries: les unes *horizontales*, les autres *verticales*.

Dans les *séries horizontales* sont disposés les éléments se rapprochant par leur poids atomique, mais dont les propriétés se modifient graduellement, de manière à parcourir une période qui se retrouve plus ou moins modifiée dans les séries horizontales suivantes.

Les *séries verticales* comprennent les éléments qui se rapprochent par leurs propriétés et dont le poids atomique va en croissant; ce sont les familles naturelles renfermant, par exemple, le lithium, le sodium, le potassium, etc., c'est-à-dire les *métaux monatomiques*.

La seconde famille renferme les *métaux diatomiques*; la troisième, les *métaux triatomiques*; la quatrième, les éléments *tétratomiques*.

A partir de ce point, l'atomicité des familles suivantes va de nouveau en baissant.

L'azote *triatomique*, l'oxygène *diatomique*, le fluor *monatomique* sont en tête de ces familles. Ces séries verticales se subdivisent en deux ou

plusieurs groupes réunissant les éléments d'après leurs analogies chimiques, l'isomorphisme de leurs combinaisons, etc...; la série I comprend alternativement, d'une part, les métaux alcalins; d'autre part, l'argent, le cuivre, l'or, etc... La série II comprend le magnésium et les métaux isomorphes, ainsi que le calcium, le strontium, le baryum, etc.

Les propriétés physiques suivent une périodicité analogue; il en est de même pour les densités.

La première série horizontale ne comprend que l'hydrogène.

Les séries suivantes renferment au moins sept termes, si l'on y comprend certaines lacunes faisant prévoir des corps simples nouveaux. En résumé, voici le tableau que l'on peut dresser d'après les indications du professeur Mendéléeff (v. page 109).

Il est difficile d'assigner une place fixe à certains éléments: ainsi, on voit figurer l'argent et l'or dans le premier groupe, ainsi que dans le huitième.

L'argent se trouve évidemment bien placé dans le premier groupe, puisque c'est un métal monatomique; quant à l'or, bien que l'on connaisse un composé ayant pour formule AuCl , il est incontestable qu'il faut le placer dans une série à part, puisque ses combinaisons les plus stables et les plus importantes sont celles où il joue le rôle d'élément trivalent, ce qui, logiquement, devrait le faire classer dans le troisième groupe.

Si l'on considère l'argentaurum comme un métal à part, quelle place pourrait-on lui assigner dans la série des éléments?

Dans le groupe VII, série 10, nous trouvons une place vide, entre le tungstène et l'osmium; si l'argentaurum peut y trouver sa place, il nous faut surtout envisager quatre points principaux:

1° L'isomorphisme ou similitude des formes cristallines avec la faculté, qui en dépend, de former des mélanges isomorphes;

2° Le rapport des volumes des composés semblables des éléments;

3° La composition de leurs combinaisons salifiables;

4° Le rapport des poids atomiques des éléments.

Les corps sont dits isomorphes quand ils sont formés du même nombre d'atomes dans leurs molécules, avec des réactions chimiques analogues, des propriétés semblables et une structure cristallographique identique ou, du moins, très voisine.

Les formes cristallines peuvent être mesurées avec une précision remarquable; mais, il est évi-

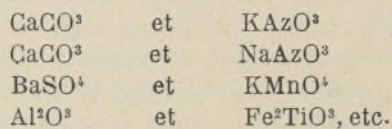
Tableau des éléments périodiques, d'après le professeur Dimitri Mendéléeff

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	H 1										
2	Li 7	Gl 9,08	B 11	C 12	Az 14	O 16	F 19				
3	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	Ph 31	S 32	Cl 35,5				
4	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56	Co 59	Ni 59	Cu 63
5	Cu 63	Zn 65	Ga 69	— 72	As 75	Se 78	Br 80				
6	Rb 85	Sr 87	Y 88	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104	Rh 104	Pd 106	Ag 108
7	(Ag) 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 125	I 127				
8	Cs 133	Ba 137	? Di 138	? Ce 140	—	—	—	—	—	—	—
9	(—)	—	—	—	—	—	—				
10			? Er 178	? La 180	Ta 182	W 184	At 190	Os 195	Ir 197	Pt 198	Au 199
11	(Au) 199	Hg 200	Tl 204	Ba 207	Bi 207	—	—				
12	—	—	—	Th 231	—	U 240	—	—	—	—	—

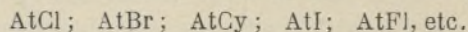
dent que, puisque l'on part de l'argent pour se rapprocher de l'or, l'argentaurum aura toujours, comme forme cristalline, le système de l'octaèdre régulier (c'est aussi celui de l'or et de l'argent); tout au plus, les cristaux partiels pourraient-ils tendre à diminuer de volume moyen par suite de la pression engendrée par l'écrasement.

Il s'agirait, pour s'assurer de l'isomorphisme complet de laisser se déposer, dans une même solution, des cristaux homogènes contenant des combinaisons d'argentaurum dans des proportions variables; si leurs molécules sont interchangeables entre elles, indépendamment de leur poids atomique, c'est que les éléments mis en présence sont très voisins l'un de l'autre. Toutefois, il ne faudrait pas croire que l'isomorphisme dépende absolument du voisinage des formes moléculaires; il faut plutôt admettre que la faculté de former des mélanges isomorphes est intimement liée aux lois de solubilité de ces corps. En ce qui concerne l'argent et l'argentaurum, la similitude doit être tellement grande qu'il ne s'agit plus d'isomorphisme, mais bien d'*homéomorphisme*, c'est-à-dire d'une concordance parfaite des formes fondamentales; d'ail-

leurs, ces cas d'homéomorphisme sont loin d'être un fait isolé; ils sont, au contraire nombreux. Par exemple, je pourrais citer:



Si nous désignons l'argentaurum par le symbole hypothétique At, il est presque certain que les combinaisons de ce métal avec les halogènes, seront du type RX, comme par exemple:



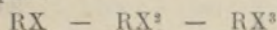
Etant donné que l'argentaurum forme des combinaisons du type fondamental RX, nous voyons que c'est un élément monovalent, puisqu'il se combine avec un atome d'hydrogène ou qu'il est susceptible de le remplacer d'après les principes de la loi des substitutions; or, si ce principe était parfaitement établi, il nous serait facile d'établir toutes les combinaisons de l'argent et de l'argentaurum. En désignant ces éléments par R, nous aurions alors:

RFl Fluorure	RCl Chlorure	RBr Bromure	RI Iodure
R^2O Protoxyde	SO^4R^2 Sulfate	SO^3R^2 Sulfite	AzO^3R Azotate
	AzO^2R Azotite	R^2S Sulfure	

Voyons maintenant la composition des sels d'or correspondants ou similaires :

AuCl Protochlorure d'or	AuCl^3 Trichlorure d'or	AuBr Protobromure d'or	AuBr^3 Tribromure d'or
AuBr^2H Bromhydrate d'or	AuI Protoiodure d'or	AuI^3 Triiodure d'or	AuO Oxyde aureux
Au^2O^3 Oxyde aurique	AuSO^4 Sulfate aureux	$(\text{AzO}^3)^3\text{Au}$ Azotate aurique	Au^2P^3 Phosphure d'or

L'or peut donc donner des combinaisons *monatomiques*, *diatomiques* et *triatomiques*, c'est-à-dire des types :



Si, maintenant, nous classons définitivement l'argentaurum dans le groupe VII, série 10, entre le tungstène et l'osmium, il faut admettre que son poids atomique approchera de 190 et sa densité de 20,7. En effet, le calcul nous donnerait :

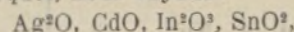
	Poids atomique	Densité	Volume atomique
Tungstène	184	19,1	9,6
Argentaurum ...	190	20,7	9,17
Osmium	192	22,4	8,7

Les composés les plus oxygénés de l'argentaurum seraient alors de la forme R^2O^7 ; avec les halogènes, on aurait la forme RH . Par conséquent, les combinaisons de l'argentaurum seraient semblables à celles de l'argent, différentes de celles de l'or.

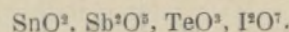
Comme les propriétés des atomes sont principalement déterminées par leur masse, leur poids, elles se trouvent sous une dépendance périodique de ce facteur. Mais, si l'on examine le tableau des éléments périodiques, on observe que, à mesure que la masse croît, les propriétés varient graduellement et régulièrement pour revenir ensuite aux propriétés primitives et commencer une nouvelle période semblable à la précédente. Alors, une faible augmentation dans la masse est généralement accompagnée de légères modifications dans les propriétés du corps examiné et c'est de là que proviennent les *différences de second ordre*.

Ainsi, la stabilité des oxydes supérieurs salifiables dans les séries paires (par exemple, dans la quatrième série, à partir de K^2O jusqu'à Mn^2O^7) diminue en passant des groupes inférieurs aux groupes supérieurs et, dans les séries impaires, augmente du groupe I au groupe IV et décroît ensuite de IV à VII.

C'est pourquoi, nous voyons :



et ensuite :



Si l'on compare les poids atomiques : 1^o du cobalt et du nickel ; 2^o du rhodium, du ruthénium et du palladium ; 3^o de l'osmium, de l'iridium et du platine, on les trouve sensiblement égaux : on peut donc prétendre que leurs propriétés seront à peu près identiques dans chacun de ces trois groupes et que les différences seront bien minimes.

En appliquant ces diverses remarques à l'argentaurum, il faut d'abord le considérer comme un métal noble, dont le caractère dominant sera la monovalence : son oxyde supérieur salifiable aura la formule At^2O^7 correspondante à celle de l'anhydride permanganique ; ses propriétés particulières seront voisines de celles de l'or et de l'iridium et sa couleur sera probablement intermédiaire entre celle de ces deux métaux. Les perargentaurates prendront naissance lorsqu'on traitera un sel argentureux par un hypochlorite ou un hypobromite en présence d'un bicarbonate et leur couleur sera probablement d'un jaune ou d'un rouge brun.

En outre, Carnelly a montré que la *température de fusion* des corps simples varie périodiquement et il a dressé un tableau dans lequel les points de fusion supérieurs à 1000° sont, il faut l'avouer, déterminés avec plus ou moins d'exactitude.

D'un autre côté, si l'on examine les coefficients de dilatation linéaire (méthode de Fizeau) on peut également y trouver une périodicité. Ainsi, si l'on exprime en millièmes la dilatation linéaire on trouvera :

Fe,	CO,	Ni,	Cu,
12	13	17	29

puis :

Rh,	Pd,	Ag,	Cd,	In,	Sn,	Sb,
8	12	19	31	46	26	12

c'est-à-dire que le maximum correspond à In pour décroître ensuite.

Dans la série :

Ir,	Pt,	Au,	Hg,	Tl,	Pb,	Bi,
7	10	14	60	31	29	14

le maximum se trouve sous Hg et tend ensuite à décroître.

Carnelley a encore prouvé que la *volatilité* est dans un rapport très intime avec la *fusibilité* et il a pu établir la loi suivante :

« Tout élément dont le volume atomique est plus grand que celui de l'élément qui le précède immédiatement, avec un plus faible poids atomique, est facilement fusible et volatil ; ses molécules sont faciles à séparer les unes des autres. Réciproquement, il est difficile de fondre et de volatiliser tout élément dont le volume atomique est plus petit ou, tout au moins, n'est pas plus grand que celui de l'élément qui le précède immédiatement avec un moindre poids atomique. Seuls sont ductiles les éléments dont le volume atomique est un maximum ou un minimum et qui se rattachent immédiatement à ceux dont le poids atomique est plus grand ».

Appliquant encore ces lois à l'argentaurum, nous pouvons en conclure que le volume atomique de ce métal augmenterait par la diminution de son poids atomique et pourrait ainsi arriver à se confondre avec le volume atomique de l'élément qui le précède ; par conséquent, il sera *difficilement fusible et volatil*, mais il sera *ductile*.

La ductilité, la fusibilité et la volatilité des éléments se tiennent par des relations étroites, très peu connues, mais qui dépendent évidemment de la *constitution intérieure de leur masse* et, en particulier, de la nature de leur *forme cristalline* et de leur *dilatabilité par la chaleur* ; donc, ces propriétés sont encore des fonctions périodiques du poids atomique.

Raoul Pictet a cherché à expliquer d'une autre façon les relations qui existent entre le point de fusion, de dilatation et le volume atomique : partant de l'hypothèse que la valeur moyenne des amplitudes des oscillations qu'exécutent les particules des corps autour de leur position d'équilibre, au moment de la fusion, est la même pour tous les corps, il conclut que le produit de la distance moyenne des particules par le coefficient de dilatation linéaire est inversement proportionnel à la température absolue du point de fusion ; que, par suite, le produit de ces trois quantités est un nombre constant.

Pour exprimer la distance moyenne des particules, il a pris la racine cubique du volume atomique, proportionnelle à cette distance. On aura donc :

$\alpha \cdot T \sqrt[3]{V} = \text{Const.}$, formule dans laquelle :

α = le coefficient de dilatation linéaire ;

T = la température absolue ;

V = le volume atomique, ou le quotient du poids atomique par la densité.

Comme, pour la plupart des éléments, la règle de Pictet se trouve confirmée, on peut essayer de déterminer le point de fusion d'un corps inconnu, à l'aide de l'expression :

$$T = \frac{4,5}{\alpha \sqrt[3]{V}}$$

ce qui nous donnerait pour l'argentaurum :

$$T = \frac{4,5}{0,000144 \times \sqrt[3]{V}} = \frac{4,5}{0,000144 \times 2,0931} = 1493^{\circ} \text{C}$$

L'argentaurum doit, en effet, être plus difficilement fusible que l'or, puisque son poids atomique le place entre le tungstène et l'osmium, métaux infusibles aux plus violents feux de forge.

A part le *cuivre* et l'*or*, on sait qu'il n'existe pas d'autres métaux colorés ; la façon dont la couleur jaune se produit dans l'argentaurum est évidemment ce qu'il y a de plus difficile à concevoir. On a maintes fois essayé d'écrouir et de laminier de l'argent, sans que jamais la couleur de l'or ne soit apparue aux yeux des expérimentateurs ; il est vrai que la monnaie (le docteur Emmens indique l'emploi des dollars mexicains) contient environ 1/10 de cuivre, mais il ne me semble pas possible que cette faible quantité puisse suffire à donner, par suite du martelage ou de l'écrouissage, une couleur bien prononcée au restant de la masse, soit à 9/10 d'argent, qui est le métal blanc par excellence.

Toutefois, le docteur Emmens parle de l'intervention d'une certaine quantité d'acide azotique modifié. Ne serait-ce pas un tour de main plus compliqué ?

Si les métaux sont généralement dépourvus de couleur (autre que celle d'un blanc plus ou moins pur), il n'en est pas de même de leurs combinaisons : la plupart sont très diversement colorées et nombre d'entre elles revêtent la couleur jaune, depuis le jaune clair jusqu'au jaune rouge et au brun : qu'il me suffise de citer certaines combinaisons du cuivre, de l'or, le bichromate de potasse, le chromate neutre de potasse, l'acide chromique, l'acide chlorochromique, les sels de protoxyde de chrome, l'oxyde de cadmium, le sulfure de cadmium, etc., etc...

D'ailleurs, sans recourir à ces combinaisons colorées, nous voyons dans le groupe VII, deux métalloïdes monatomiques, l'un liquide, l'autre solide; ce sont le *brome* et l'*iode* qui ont beaucoup d'affinité pour l'argent.

Le bromure d'argent = AgBr se produit généralement par l'action d'un bromure alcalin sur l'azotate d'argent; sa couleur est jaunâtre et, ce qu'il y a de plus remarquable, c'est qu'il existe presque toujours dans les minerais d'argent du Mexique qui servent à confectionner les dollars préconisés par le docteur Emmens. Cette particularité ne lui aurait-elle pas donné l'idée, bien naturelle, de reproduire dans son laboratoire ce que la nature fait dans les entrailles du sol mexicain?

Quant à l'iodure d'argent = AgI, dont le poids atomique est encore plus élevé, on l'obtient généralement cristallisé par l'action de l'acide iodhydrique sur l'argent. Il est alors d'une couleur jaune.

Ces deux métalloïdes, monovalents comme l'argent, sont capables de se combiner avec lui d'après la loi des proportions définies; il ne serait donc pas impossible que, après de longues manipulations, ils pussent colorer l'argent et s'incorporer si intimement à ses molécules que les chimistes aient cru se trouver en présence d'un nouveau métal. Si la coloration de l'argentaurum est produite par un artifice de ce genre, il n'y aurait donc pas lieu de l'accepter comme un élément séparé; toutefois, si nos méthodes chimiques étaient impuissantes à désagréger les molécules assemblées par cette méthode, ce serait en quelque sorte un élément artificiel qu'il semblerait difficile de placer autre part que dans le groupe VII, série 10, des éléments périodiques. Les prévisions du professeur Mendeléeff recevraient encore, une fois de plus, une éclatante confirmation et les lois, qu'il a si simplement exposées, n'en auraient que plus de force.

Il faut attendre les événements et que de nombreux essais, de patientes analyses aient éclairé notre religion. Dans tous les cas, si M. Emmens a réellement appliqué une loi nouvelle, il faut espérer que, en nous lançant dans cette voie, nous arriverons enfin à nous rendre compte des lois qui président à la constitution de tous les corps qui tombent sous nos sens. C'est alors qu'une série d'importantes expériences révolutionneront à la fois l'industrie et ses méthodes; ce jour là, on ne pourra plus dire que « la Science a fait faillite ».

L. DE BELFORT DE LA ROQUE.

FABRICATION DE L'HUILE D'ACÉTONE

Et en particulier de la méthyléthylcétone

Au moyen des eaux de désuintage des laines.

Par MM. A. et P. BUISINE.

MM. A. et P. Buisine viennent de soumettre à l'Académie des Sciences un nouveau procédé pour la préparation de l'huile d'acétone dont l'importance ne saurait échapper aux chimistes au courant de la question de la dénaturation de l'alcool, capitale pour l'industrie et pour le fisc.

La fabrication de l'acétone par distillation sèche de l'atétate de chaux brut, laisse après séparation de l'acétone pure, un résidu huileux, renfermant de la méthyléthylcétone, de la méthylpropylcétone et autres acétone supérieures, qu'on désigne sous le nom d'*huile d'acétone*.

On peut encore obtenir l'huile d'acétone par oxydation des fusels, au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, séparation des acides gras formés et distillation sèche de leurs sels de chaux.

En réalité l'huile d'acétone s'obtient par distillation sèche d'un mélange d'acétate de chaux, de propionate de chaux, de butyrate de chaux et autres sels de calcium d'acides gras supérieurs.

Dans un précédent mémoire, les mêmes auteurs ont montré que les eaux de désuintage des laines peuvent fournir abondamment ces acides gras volatils qui concourent à la formation de l'huile d'acétone. Pour extraire ces acides gras, l'eau de désuintage, telle qu'elle arrive de l'atelier de lavage, marquant généralement 10°-11° B. est abandonnée à elle-même pendant quelques jours dans des citernes spéciales. Une fermentation se déclare, durant laquelle prennent naissance, entre autres choses, des acides gras volatils, du carbonate d'ammoniaque, etc. Ces eaux fournissent le meilleur rendement en acides volatils après huit jours de fermentation.

Voici d'ailleurs la composition d'une eau de désuintage fermentée :

	Par litre
Densité.	1079
Résidu sec.	155,4
Ammoniaque (à l'état de carbonate).	1,5
Azote total.	4,5
Carbonate de potasse tout formé	7,6
Acides volatils (évalués en SO ⁴ H ²).	16,0

Matière grasse	15,5
Salin brut (matière minérale). . . .	77,4
Carbonate de potasse totale	65,5

Le liquide fermenté est porté à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque, puis acidulé par une quantité convenable d'acide sulfurique de façon à mettre en liberté les volatils que l'on veut séparer. Il est ensuite chauffé dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne les acides volatils.

Voici la liste de ces acides et la proportion suivant laquelle ils entrent dans le mélange, ainsi que le rendement rapporté au litre d'eau de désuintage et à 100 parties du résidu sec de ces eaux :

	Pour 100 parties du mélange.	Par litre d'eau de désuintage à 153 gr. de résidu sec.	Pour 100 parties du résidu sec de l'eau de désuintage.
Acide formique.....	traces	»	»
Acide acétique.....	60 gr.	10,7 gr.	6,9 gr.
Acide propionique....	25	5,4	3,5
Acide butyrique.....	5	1,3	0,8
Acide valérianique...	4	1,2	0,7
Acide caproïque.....	3	1,3	0,6
Acide caprylique....	traces	traces	traces
Acide benzoïque.....	3	1,0	0,6
Phénol.....	traces	traces	traces

Les eaux de désuintage provenant de diverses sortes de laines, prises dans les mêmes conditions varient très peu comme composition.

Entre autres applications, ce mélange brut d'acides gras volatils est particulièrement convenable pour la production de l'acétone, de la méthyléthylcétone et des acétones supérieures qui entrent dans le mélange qu'on désigne sous le nom d'huile d'acétone.

On peut isoler complètement ou en partie l'acide acétique du mélange. Pour cela il suffit d'ajouter au mélange des acides, en solution aqueuse, du carbonate de chaux en quantité convenable, de façon à saturer la proportion d'acide acétique qu'on désire séparer. La chaux se fixe, en effet, intégralement sur l'acide acétique, et en traitant la solution par un courant de vapeur d'eau, les acides volatils restés libres sont entraînés. Le résidu est de l'acétate de chaux pur.

Pour obtenir l'huile d'acétone au moyen des eaux de désuintage des laines, on prend les acides gras volatils, isolés de ces eaux par distillation comme il vient d'être indiqué ; on les sature par la chaux et l'on évapore la solution à siccité. Les sels de chaux parfaitement secs sont ensuite soumis à la distillation sèche.

Le matériel à employer pour sécher et distiller

les sels de chaux est tout à fait analogue à celui qui est usité dans la fabrication de l'acétone.

On obtient ainsi de 45 à 50 0/0 du poids des sels de chaux, d'un liquide légèrement coloré, ayant une odeur particulière, pénétrante et très persistante, une saveur âcre et brûlante.

Sa densité est 0,833. Il est soluble en grande partie dans l'eau qui en dissout 80 0/0 environ. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Une première rectification de ce liquide nous a fourni les résultats suivants :

De 56° à 75°, il passe	18 0/0
— 75° à 85°, —	59 —
— 85° à 100°, —	5 —
— 100° à 150°, —	8 —
— 150° à 200°, —	5 —
Au-dessus de 200°, —	5 —
	<u>100 0/0</u>

Par des rectifications répétées nous avons pu séparer du mélange plus de 60 0/0 de méthyléthylcétone. La proportion élevée de méthyléthylcétone contenue dans cette huile d'acétone tient à ce que le mélange des acides gras volatils des eaux de désuintage des laines est riche en acide propionique.

Cette source d'huile d'acétone, et en particulier de méthyléthylcétone, est extrêmement abondante et son exploitation serait très économique. Le rendement en huile d'acétone est de 15 litres environ par mètre cube d'eau de désuintage de 11° Baumé. On pourrait obtenir par le traitement de la totalité des eaux de désuintage produites actuellement dans les villes de Roubaix et Tourcoing, environ 10.000 kg. d'huile d'acétone par jour.

L'huile d'acétone, jusqu'ici sans application, commence maintenant à être utilisée, notamment pour la dénaturation de l'alcool. En Suisse c'est actuellement le dénaturant employé. L'huile d'acétone est d'ailleurs un dénaturant très efficace : ajoutée à l'alcool, même en très petite quantité, 1 à 2 0/0 elle lui communique une odeur et une saveur âcres très prononcées. Comme elle renferme, en outre, entre autres acétones, la méthyléthylcétone, qui bout à une température très voisine de celle de l'alcool, la régénération de l'alcool est rendue extrêmement difficile. Ce produit était rare et difficile à obtenir. La fabrication de l'acétone ne donne, en effet, qu'un faible rendement en huile d'acétone, 10 0/0 de l'acétone brute, dit-on, et le procédé d'obtention par l'oxydation des fusels, qui fourniraient de 20 à 25 0/0 d'huile d'acétone, est ex-

trêmement laborieux. Par suite, l'emploi de ce produit n'a pas pu se généraliser.

C'est pourquoi nous croyons devoir attirer l'attention sur les eaux de désuintage des laines qui peuvent devenir une source abondante et facile à exploiter d'huile d'acétone particulièrement riche en méthyléthylcétone, le produit le plus efficace pour la dénaturation de l'alcool.

Ainsi que le font remarquer les auteurs, cette source d'huile d'acétone est très abondante et extrêmement économique contrairement aux autres sources antérieurement connues qui fournissent un produit coûteux. C'est là la cause qui a fait négliger jusqu'à présent l'huile d'acétone pour la dénaturation de l'alcool.

On sait que les fabricants français payaient tout d'abord 37 fr. 50 de droit de dénaturation indépendamment de l'augmentation du prix de revient de l'alcool causée par la dénaturation, par suite de la valeur assez grande du dénaturant qui renferme 15 0/0 d'alcool méthylique. Ces droits accumulés qui pèsent sur l'industrie des alcools ont leur contre-coup sur beaucoup de produits pharmaceutiques ou industriels, mettent nos nationaux dans un état d'infériorité flagrant vis-à-vis des étrangers. Il est vrai que M. le Ministre des finances a abaissé la taxe à 3 fr. et que le prix du dénaturant a diminué à la suite de la proposition d'une commission ramenant à 10 0/0 le taux en méthylalcool, taux qui pourrait être encore réduit d'ailleurs.

Nous ne pouvons mieux faire que citer textuellement les réflexions de M. Riche à ce sujet :

« Il est d'autant plus nécessaire de diminuer la valeur de l'alcool que la distillerie française est dans un état de crise continuel par suite de la superproduction qui en abaisse la valeur, état qui exige que l'on trouve à l'alcool des débouchés industriels en même temps qu'il est de notre devoir de lutter contre l'alcoolisme en diminuant la consommation de bouche des produits alcooliques.

« Il y a lieu de penser qu'on est sur une bonne piste, qui consiste dans l'emploi de l'alcool pour l'éclairage et le chauffage. En Allemagne, on commence à s'en servir couramment dans des lampes spéciales. Ce serait un débouché considérable pour toutes les industries qui arrivent finalement à la production de l'alcool, et le tribut que nous payons à l'Amérique pour le pétrole, n'irait plus en croissant et, au contraire, diminuerait.

« Mais, dans le cas où ce problème serait résolu

industriellement, il ne deviendrait applicable que si l'on pouvait se procurer cet alcool à peu près exempt de droits ; or, la lutte contre l'alcoolisme, et l'intérêt du Trésor exigent qu'il ne soit pas détourné pour la boisson et d'autres usages. Il y a là une très grosse difficulté à l'étude de laquelle il n'est que temps de se mettre.

« Parmi les dénaturants, il en est un qui paraît réunir toutes les conditions désirables, c'est la méthyléthylcétone, que M. le Dr Lang, chimiste en chef de la Régie fédérale des alcools à Berne, fait entrer comme le principal élément du dénaturant suisse. Il présente sensiblement le point d'ébullition de l'alcool, ce qui ne permet pas de l'en séparer par la distillation. Son odeur n'est pas assez désagréable pour empêcher d'employer l'alcool, ainsi dénaturé, de servir aux usages domestiques, mais sa saveur tenace communique à l'alcool dilué un goût insupportable.

« Si. — ce qui paraît vraisemblable, — le procédé Buisine fournit un procédé pratique et économique de fabriquer la méthyléthylcétone, la question de la dénaturation de l'alcool à bon marché, et avec sécurité n'est pas éloignée d'une solution avantageuse. »

SUR L'ADULTÉRATION DES FARINES

PAR LA SCIURE DE BOIS

Par G. A. Le Roy, Chimiste de la ville de Rouen.

Cette falsification qui a justement ému ces temps derniers, l'opinion publique, n'est pas nouvelle. Des commerçants éhontés l'avaient déjà mise en pratique il y a presque un demi-siècle. Cette addition de sciure ou fleurage de bois qui est heureusement aisée à reconnaître et à caractériser dans les farines de qualités, est au contraire difficile avec les farines de qualité inférieure telles que les recoupes, issues, et les moutures d'orge, d'avoine, de maïs. Cependant les traités classiques, aux articles relatifs à la recherche de cette falsification, n'indiquent aucun procédé susceptible de pouvoir être appliqué à la divulguer (1).

J'ai eu ces temps derniers à effectuer, l'expertise judiciaire de plusieurs centaines d'échantillons de farines de qualités inférieures soupçonnées d'être ainsi adultérées par addition de sciure de bois.

1. Tel article : Farines et son du *Dictionnaire de Falsification* de Chevallier et Baudrimont (Edition de 1847).

Aucun des procédés connus (1) ne m'ayant donné de résultats précis, j'ai songé à employer les réactions colorantes de divers phénols sur les fibres de bois, réactions indiquées par certains auteurs pour la caractérisation des papiers. J'ai successivement expérimenté l'action colorante de solutions de résorcine, d'orcine, de diméthylparaphénylènediamine, d'amidol (2), de phloroglucine. Cette dernière substance m'a donné les résultats les plus avantageux. En effet, en l'employant avec les précautions et sous la forme voulues, je suis arrivé à obtenir une coloration rouge fuchsine très intense, des *particules de sciure*, les particules cellulosiques de l'enveloppe du grain, ainsi que l'amidon, restant incolores ou se teintant à peine.

J'ai observé qu'il était avantageux d'employer une solution alcoolique de phloroglucine, fortement acidifiée par de l'acide phosphorique de préférence à l'acide chlorhydrique, les réactions colorées étant plus tranchées et plus nettes.

Je formule cette solution, ainsi qu'il suit :

Phloroglucine	10 parties.
Alcool à 90-95°	150 —
Eau distillée.	150 —
Acide phosphorique si- rueux	400 —

On imbibe de cette solution une forte pincée de la farine à examiner, on chauffe légèrement. En présence de sciure de bois, la masse prend aussitôt une coloration rouge dans toute sa masse, ou par places, facile à observer à l'œil nu ou avec une loupe. Les sciures des différentes essences de bois usuels, se colorent en rouge avec une intensité peu différente, allant en décroissant dans l'ordre suivant : Sapin rouge, sapin-blanc, piche-pin, hêtre, frêne, poirier, merisier, chêne.....

Cette réaction différencie également entre eux les différents fleurages industriels. Le fleurage de bois se colore en rouge intense ai-je dit. Le fleurage de mais se colore à peine, il en est de même du fleurage de blé. Le fleurage de pommes de terre reste incolore, le fleurage de corozo ne donne également aucune réaction dans ces conditions.

J'étudie actuellement s'il ne serait pas possible

1. Même le procédé micrographique, après élimination de l'amidon par traitement diastasiques puis alcalin. Ce procédé est difficilement précis quand il est appliqué aux moutures d'orge, etc.

2. Cette substance en solution chlorhydrique, colore les fibres du bois en jaune-orangé très vif.

d'utiliser cette réaction (1), au dosage du « quantum » de sciure de bois introduit frauduleusement dans les farines.

LA PHOTOGRAPHIE DES COULEURS

Le problème de la photographie des couleurs est un de ceux qui ont le plus préoccupé l'imagination des savants de tous les ordres, professeurs connus et admirés ou amateurs obscurs. Jusqu'ici M. Lippmann en avait seul donné une résolution parfaite permettant de fixer sur une plaque photographique les plus merveilleux phénomènes naturels ; malheureusement la solution de M. Lippmann, si gracieuse, si scientifique, n'était point pratique industriellement, la fabrication des plaques sensibles étant extrêmement délicate et les photographies visibles simplement sous un certain angle (méthode interférentielle).

Actuellement on peut regarder comme définitive la reproduction photographique des couleurs. Les nouveaux opérateurs, au premier rang desquels je peux placer M. Chaupe, de Toulouse, et MM. Lumière, de Lyon, se basent sur le vieux procédé imaginé par Charles Cros et Ducos du Hanron. Ils partent de ce principe très sensiblement exact : Le nombre infini des colorations de la nature peut s'obtenir avec trois couleurs pigmentaires, dites couleurs fondamentales, qui sont le jaune ou l'orangé, le rouge et le bleu. On photographie donc le point de vue 1° avec un objectif muni d'un écran jaune ou orange sur une plaque qui présente un maximum de sensibilité pour les rayons jaunes ou orangés ; 2° avec un objectif muni d'un écran rouge sur une plaque présentant un maximum de sensibilité pour les rayons rouges ; 3° avec un objectif muni d'un écran violet.. etc. On obtient donc ainsi trois clichés négatifs qui contiennent le blanc et toutes les parties plus ou moins jaunes, rouges ou bleues ; la traduction à l'état positif de ces clichés successifs nous montre que c'est justement la couleur fondamentale correspondant au cliché qui jouit de la tonalité la plus claire.

Tirons de ces trois clichés trois images sur gélatine bichromatée sensibilisée avec un sel d'argent le bromure par exemple, et colorons par l'immersion dans des teintures appropriées jaunes, rouges

1. La vanilline donne, on le sait une réaction rouge identique, dans les mêmes conditions ; la coniférine ne la présentant pas.

et bleues ces trois images. Superposons ces images sur un carton soit directement soit en coulant entre chacune d'elles une couche de collodion transparent, nous obtiendrons une photographie des couleurs avec toutes les demi-teintes et tous les coloris de la nature.

M. Chaupe qui n'a point encore rendu public son procédé de repérage et de tirage positif, a réalisé par cette méthode de superbes photographies. Deux ou trois tableaux connus sont tellement ressemblants qu'on les confond avec les originaux; une grappe de raisin à peu près mur est d'une facture admirable impossible à rendre par la peinture. Enfin une photographie de jeune fille met le comble à l'étonnement; il faut, en effet, que les temps de pose aient été remarquablement courts pour qu'on puisse constater en même temps que les coloris une aussi grande pureté des traits.

La photographie des couleurs est devenue le problème à la mode: tout le monde veut en faire et trois savants M. Chaupe, M. Lumière et M. Grenier Villard (procédé encore inconnu) nous en offrent la solution. Espérons le succès des entreprises qui se monteront pour l'exploitation de ces procédés, espérons surtout que tout le monde voudra bientôt avoir sa photographie en couleur et que ces admirables petits tableaux remplaceront ces affreux coloria-ges qui ont longtemps fait la joie de certains d'entre nous.

JOSEPH GIRARD,

Préparateur à la Faculté des sciences
de Paris

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

De la préparation industrielle de l'acide chlorhydrique sans arsenic.

de Wylde, Kynaston et Broke.

L'acide chlorhydrique qui s'obtient en faisant agir l'acide sulfurique impur des chambres sur du sel brut, renferme dans la plupart des cas de l'arsenic, qui empêche son emploi pour la préparation des produits chimiques purs, et pour les travaux à faire subir aux métaux.

Pour que le chlorure d'arsenic ou l'acide arsénieux que HCl renferme, n'arrive pas dans les appareils de condensation, les inventeurs refroidissent le courant gazeux dans un long espace et mettent une quantité déterminée de Cl dans le tube où le gaz passe pour arriver à une tour remplie de coke ou de matière analogue.

La température de la tour ne doit pas être supérieure à 55° C. Dans ces conditions, la petite quantité HCl aqueux qui se condense contient tout l'acide arsénic qui n'est pas volatil.

Le gaz acide chlorhydrique vient ensuite aux appareils de condensation ordinaires, dans lesquels se trouve de l'eau sous forme de pluie pour dissoudre HCl.

Le procédé des inventeurs s'applique non seulement au gaz acide chlorhydrique obtenu d'après la méthode habituelle, mais aussi à celle du procédé Deacon — (Cl — HCl — H₂O — Az).

Après que les appareils ordinaires ont éliminé la plus grande partie de l'eau, le gaz peut être passé dans une tour sèche pour être desséché complètement.

Les dernières traces de chlore que l'acide chlorhydrique peut contenir s'éliminent en faisant passer à froid un courant d'air, c'est-à-dire en faisant agir une substance réductrice.

X.

Dosage de l'argent dans les solutions galvanoplastiques.

On invente (?) quotidiennement tant de méthodes d'analyse qui très souvent ne servent pas à grand-chose, que quand on en voit une répondant réellement à un besoin pratique, il faut s'empresse de la signaler.

Chemical News contient une notice de Baker, chimiste à l'*Electro-Metallurgical Laboratory* de la *Birmingham Municipal Technical School*. Cette notice donne une méthode de dosage de l'argent dans les solutions galvanoplastiques. Il résulte des recherches de l'auteur que :

1° La méthode de peser le précipité obtenu par l'acide chlorhydrique est inexacte dans le cas de vieilles solutions, à moins de prendre une série de précautions pour éviter la présence du cyanure de cuivre et d'autres impuretés dans le chlorure d'argent.

2° La méthode qui consiste à fondre le chlorure d'argent impur avec du carbonate de soude et du nitre donne trop souvent des pertes, des globules d'argent adhérant parfois au creuset.

3° La méthode suivante n'aurait pas ces inconvénients. Baker prélève 50 ccm. de la solution et précipite en faisant bouillir avec un léger excès d'acide azotique. Ce précipité renferme l'argent à l'état de cyanure, le cuivre et d'autres composés étant également à l'état de cyanures.

Le précipité est lavé, séché et séparé du papier.

Le papier du filtre est incinéré, les cendres sont ajoutées au précipité sec et le tout est coupellé avec du plomb. Il paraîtrait que la présente coupellation est fort aisée, le cyanure d'argent se décomposant si aisément au rouge.

Le procédé Cowper-Coles pour l'extraction de l'or

Engineer consacre un article à la description du procédé Cowper-Coles dont la caractéristique est l'emploi d'une cathode en aluminium alors que dans le procédé Siemens-Halske, c'est le plomb qui est employé.

L'avantage de l'emploi de l'aluminium consiste en ce que le dépôt d'or est facile à râcler. Le procédé permet l'extraction de l'or de solutions de cyanure ne contenant pas plus de 0,01 0/0 de cyanure. Il réaliserait une économie dans la quantité de cyanure à employer, en ce sens que la solution serait d'une conservation plus aisée que dans les autres procédés.

Pavage au liège et à la résine.

Dinglers Polytechnisches Journal mentionne le pavage à la résine et au liège. Il paraîtrait que les résultats obtenus permettent de considérer ce pavage comme idéal, sauf au point de vue économique peut-être. A la station d'Euston à Londres, on peut voir un pavage consistant en plaques résineuses. Le pavage au liège est bien moins répandu, on en voit fort peu. Le liège est aggloméré à l'aide d'une masse bitumineuse. C'est un pavage de luxe que l'on ne peut voir que dans quelques hôtels de New-York ou de Vienne.

Présence accidentelle d'alcool dans un lait.

Forschungsberichte publie une note de M. Welser, au sujet de la présence d'alcool dans un lait.

Ce lait provenait de vaches nourries avec des résidus de distillerie contenant 5,90 0/0 d'alcool et avait une saveur assez désagréable.

Il ne contenait pas moins de 0,96 0/0 d'alcool, son poids spécifique à 15° c. étant de 1,0335, avec 3,89 0/0 de matière grasse et 13,307 0/0 de résidu solide.

Le phosphate acide d'ammoniaque en pâtisserie.

On connaît l'emploi du carbonate d'ammoniaque pour faire gonfler, pour aérer la pâtisserie. Dietrich de Riegel, en Allemagne, a fait breveter pour ce, l'emploi du phosphate acide d'ammoniaque, soit seul, soit en mélange avec le bitartrate de potasse.

Le traitement Beam des pyrites aurifères.

Ce procédé mentionné par *Industries and Iron* consiste essentiellement en un grillage à température modérée ayant pour but la transformation des sulfures en sulfates. Au début, l'opération s'effectue sans admission d'air, ensuite avec de l'air chauffé. La disposition des mouffles permettrait d'éviter *absolument* toute perte par volatilisation. Le produit subit ensuite l'opération usuelle de l'amalgamation.

Nouvelle tentative en vue de produire le diamant artificiel.

Dans les comptes rendus de l'Académie italienne (*Rendiconti della R. Accademia dei Lincei*), figure un mémoire de Quivino Majorana sur la fabrication artificielle du diamant.

La méthode du savant italien consiste à chauffer un morceau de charbon par l'arc électrique et à le soumettre ensuite à une violente compression d'environ 5000 atmosphères obtenus à l'aide d'explosifs, dans un cylindre en acier capable de résister à ces hautes pressions.

La masse obtenue consiste essentiellement en graphite et en carbone amorphe. En employant la méthode de Berthelot, l'auteur a réussi à isoler des cristaux microscopiques, en grande partie noirs. Il en conclut que pour obtenir des diamants, il suffit d'avoir chaleur et pression, et, qu'il n'est pas indispensable d'avoir en même temps un dissolvant métallique, comme dans les expériences de Moissan.

Phosphure de cuivre par la voie humide.

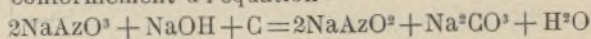
La *Deutsche Chemiker-Zeitung* mentionne un procédé de préparation du phosphure de cuivre par la voie humide.

De la tournure de cuivre et du phosphore-amorphe sont agglomérés avec de l'eau et de la gomme. La pâte est coulée en formes, puis comprimée après solidification. C'est cette masse qui est employée par addition à des alliages de métaux.

Réduction des azotates en azotites par le carbone.

La même revue allemande parle d'un procédé de transformation des azotates en azotites par l'action du carbone.

En chauffant les azotates avec du coke, en présence d'alcali caustique, il y a formation d'azotite conformément à l'équation :



L'alcali caustique a pour but de donner un mélange facilement fusible durant toute l'opération et de faciliter l'action du carbone à une température relativement peu élevée, l'acide carbonique étant fixé par l'alcali caustique. Sans addition d'alcali caustique, le rendement serait mauvais.

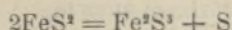
Ce procédé a été breveté par Knop de Rhénan.

Dosage d'un mélange de molybdène et de tungstène.

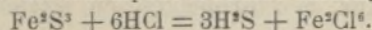
La séparation analytique des deux corps est fort aisée d'après la méthode de Desi Décvits dans *Journal of the American chemical Society*. Elle repose sur le fait de la complète insolubilité de l'acide tungstique dans l'acide sulfurique concentré, à froid ou à chaud, l'acide molybdique y étant aisément soluble.

Ferro-manganèse et cuivro-manganèse par voie humide.

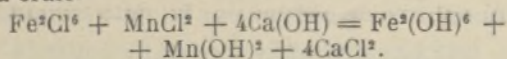
Schwarz et Weishut préparent ainsi qu'il suit du ferro-manganèse et du cuivro-manganèse en partant de pyrites. Les pyrites sont distillées de manière à avoir



Le résidu est décomposé à l'acide chlorhydrique,



On ajoute à la dissolution de perchlorure formé les lessives manganésifères provenant de la fabrication du chlore et on précipite le mélange avec de la chaux éteinte après neutralisation préalable à la craie.



Après lavage à l'eau le précipité est réduit au charbon à la façon ordinaire.

Dans le cas de pyrites cuivreuses, on les grille au lieu de les distiller, on traite à l'acide chlorhydrique puis, on précipite le chlorure de cuivre à l'hydrogène sulfuré. Le bisulfure de cuivre formé est grillé et transformé ainsi en protosulfure, dissout dans de l'acide sulfurique et transformé en chlorure cuivrique par l'action de chlorure de baryum.

C'est à cette dissolution de chlorure cuivrique que l'on ajoute les résidus manganésifères.

Ces procédés brevetés en Allemagne (n° 95.443) sont décrits par la *Zeitschrift für angewandte Chemie*.

Carbure de silicium dans le carbure de calcium.

D'après les recherches de L. Franck publiées dans *Stahl und Eisen* le carbure de calcium ren-

ferme, en proportion variable, du carbure de silicium à 14,3 0/0 de silicium et 85 0/0 de carbone. Ce carbure de silicium existe en cristaux octaédriques ressemblant au diamant.

La quantité de carbure de silicium qui existe dans les divers produits dépend de la proportion de silice dans les matériaux primitifs.

Cyanure de potassium et de zinc au point de vue de son action dissolvante sur l'or.

Un mémoire de Sharwood publié dans *Engineering and mining Journal* met en évidence le pouvoir dissolvant d'une solution de cyanure double de potassium et de zinc sur l'or. La solubilité augmente sensiblement avec la température, légèrement seulement avec la concentration et est favorisée par l'action simultanée de l'oxygène qui semble l'un des facteurs les plus importants. Les conditions les plus favorables sont la présence simultanée d'oxygène et d'alcali.

Glu à la caséine.

Une composition brevetée en Allemagne (n° 19.661) est à base de 100 p. de caséine sèche, 2 p. de borax, 60-80 p. d'eau avec ou sans solution aqueuse d'ammoniaque. La question du tour de main joue un grand rôle dans cette préparation.

Au sujet de l'examen du sumac.

La conclusion de l'ensemble d'un travail de Eitner publié dans *der Gerber* est que le moyen le plus certain pour l'analyse qualitative du sumac est l'examen microscopique.

Les fours à coke source d'alcool.

Industries and Iron annonce, d'après Fritzsche, que les gaz qui s'échappent des fours à coke contiennent de l'éthane et en quantité telle qu'il y a moyen d'en tirer profit.

Fritzsche en aurait trouvé de 1 à 1,8 0/0 en volume dans les gaz des fours à coke. L'auteur transforme l'éthane en alcool par l'absorption à l'acide sulfurique, et, en présence d'une certaine proportion d'eau le sulfate d'éthyle produit l'alcool éthylique.

Electrometallurgie de l'or et de l'argent.

On trouve dans *Industries and Iron*, toute une étude de Webber sur les divers traitements électrochimiques de l'or et de l'argent. Ce mémoire a été lu le 27 janvier à la société des ingénieurs électriciens de Londres. C'est une critique résumée fort intéressante des divers procédés employés aux colonies anglaises.

Emploi de l'oxyde de cérium dans la peinture du fer.

Industries and Iron signale également une peinture pour métaux contenant les divers peroxydes du groupe du cérium. D'après le docteur Kossmann de Charlottenburg qui est un spécialiste dans cette question, les oxydes en question sont incorporés à de l'huile de lin et à du vernis, une partie de l'huile étant de l'huile de lin cuite, puis à une certaine proportion d'acide borique.

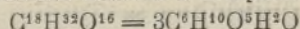
Suivant les cas, on y ajoute du graphite ou du noir de fumée. Le docteur Kossmann explique les avantages de sa composition ainsi qu'il suit : 1) Absence de substance métallique capable de produire un courant électrique avec le fer, d'où absence de corrosion ; 2) Présence de quantité suffisante d'oxygène pour la dessiccation de l'huile.

Amidon solubilisé par le peroxyde de sodium.

Victor Syniewski étudie dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* la formation d'amidon soluble par l'action du peroxyde de sodium

Il prépare tout d'abord une solution de 50 gr. de peroxyde de sodium dans 500 cc^m d'eau ; après refroidissement, il y incorpore un mélange de 50 gr. d'amidon et de 500 cc^m d'eau. Il y a formation d'une gelée qui se liquéfie au bout d'une heure environ ; en même temps il y a un vif dégagement de gaz. Par précipitation à l'alcool on obtient une masse gélatineuse qu'on dissout dans l'eau et qu'on neutralise avec soin avec de l'acide acétique. On re-précipite ensuite à l'alcool absolu et on lave à l'éther.

Après dessiccation au vide, on obtient une matière pulvérulente blanche à composition



et entièrement soluble dans l'eau.

Le rendement est de 90 0/0.

Guajacol artificiel.

La *Zeitschrift für angewandte Chemie* décrit le brevet allemand n° 95.339 qui est un procédé de préparation du guajacol. On diazote avec une solution de 34 kgr. 5 de nitrite dans 100 litr. d'eau un mélange de 62 kgr. d'o-anisidine, 140 kgr. d'acide sulfurique à 50 0/0 et 400 kgr. d'eau. Bien entendu on veille à une bonne réfrigération

On fait réagir ensuite le produit diazoté formé sur un mélange de 300 litr. d'eau, 550 kgr. d'acide sulfurique concentré et 400 kgr. de sulfate de soude deshydraté, le tout se trouvant à une température

comprise entre 135° et 145°. Dans ces conditions le produit de décomposition qui se forme, est entraîné par la vapeur d'eau et on recueille ainsi le guajacol que l'on purifie par traitements à l'éther, etc.

Préparation de la codéine au nitrosométhyluréthane.

Bayer et Co fait agir le nitrosométhyluréthane sur la morphine en présence de bases telles que la potasse, la soude, l'ammoniaque, la pyridine. On dissout 285 gr. de morphine et 132 gr. de nitrosométhyluréthane dans 1 kg. d'alcool méthylique et on y ajoute graduellement et sous constante agitation une solution de 50 gr. de potasse caustique dans 800 gr. d'alcool méthylique. On distille l'alcool méthylique et le résidu est épuisé au benzol. Cette solution évaporée abandonne la codéine sous forme cristalline. Ce procédé fait l'objet du brevet allemand n° 95.644.

Le brevet 92.789 est une préparation analogue dans laquelle on fait agir le diazométhane sur la morphine en présence d'alcalis.

L'oxygène dans les empoisonnements à l'oxyde de carbone.

A la réunion générale des chimistes de Saxe, Geitel préconise l'emploi de l'oxygène dans les empoisonnements à l'oxyde de carbone. L'auteur cite divers cas dans lesquels l'oxygène se serait montré excessivement bienfaisant. Il n'y a rien de bien nouveau là-dedans, mais il est bon d'insister sur l'emploi hygiénique de l'oxygène. Un grand bien-être résulterait de sa vulgarisation dans certains ateliers et on y arrivera, soyons-en convaincus.

Falsification de l'essence d'anis étoilé.

Une falsification qui mérite d'être signalée au point de vue de l'ingéniosité est l'addition de pétrole à l'essence d'anis étoilé, fait mentionné par *Chemist and Druggist*. Il paraîtrait que cette addition a été effectuée dans la proportion de 37 à 56 0/0.

Le pétrole aux Indes hollandaises.

Board of Trade Journal montre l'accroissement dans la production du pétrole aux Indes hollandaises.

A côté des gisements connus de l'île de Sumatra, on vient d'en découvrir d'importants dans l'île de Bornéo.

La matière colorante de la cochenille.

D'après les recherches de Liebermann et Vos-

winkel publiées dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, il est probable que la matière colorante de la cochenille n'est pas un dérivé de la naphthoquinone ainsi qu'on pouvait le supposer. Ce serait plutôt un dérivé hydrindénique ou bishydrindénique.

Dessiccation des matières organiques dans la paraffine bouillante.

Parsons préconise dans *Journal of the American chemical society* l'emploi de la paraffine bouillante pour expulser l'humidité des matières organiques et pour être à même d'en faire ainsi le dosage. Le seul avantage de ce procédé consiste dans l'exclusion de l'air.

Au sujet du blanchiment électrolytique au chlore.

Dans *Electricien*, on trouve un mémoire de Beebe, élève de l'université de Wisconsin, concernant le blanchiment électrolytique au chlore.

L'auteur a plus ou moins en idée qu'un liquide électrolytique doit avoir des propriétés spéciales que n'ont pas les produits chimiques proprement dits. A part ce que nous croyons une erreur, il n'en est pas moins vrai que le mémoire est fort documenté. Ce qui en ressort d'une façon nette, c'est que la quantité de chlore n'est pas proportionnelle à la puissance du courant. En d'autres mots, le rendement diminue avec l'intensité du courant.

Ce qui en ressort également, c'est l'extrême importance de la température au point de vue du rendement en chlore actif. Pour une production économique, il faut des liqueurs diluées.

Mentionnons à ce sujet que le procédé Hermite a relativement peu de partisans en Angleterre. Nous nous contentons d'énoncer le fait, sans chercher à voir s'il est fondé.

Parlant d'électrolyse, signalons un article sur l'électrolyse du zinc publié dans *Engineering* du 21 janvier.

EUG. ACKERMANN.

OFFRES ET DEMANDES

UNE SOCIÉTÉ DISPOSANT d'une vaste usine, d'un matériel neuf, d'un personnel technique et de capitaux, désire s'intéresser à une fabrication de produits chimiques, pour la pharmacie ou pour l'industrie, soit à façon, soit en participation. S'adresser : FOURNIER, BON et C^{ie}, à Dijon.

BIBLIOGRAPHIE

Génie Civil. — N° 22. — Usine hydro-électrique de Grenade (*Espagne*), par R. B. Ritter ; Appareils de production de gaz acétylène (*suite*) ; Congrès de l'Association technique maritime ; Nouvelle tuilerie mécanique d'Eichicht (*Bohême*) ; Le concours agricole de 1898, etc.

Revue Scientifique. — N° 14. — De la nervosité croissante de notre temps, par M. Wilhelm Erb ; Le vol à voile, par M. Rodolphe Soreau ; Les microbes des nodosités des légumineuses, par M. P. Mazé, etc.

Revue Générale des Sciences pures et appliquées. — N° 6. — L'École française d'Athènes, 33 fig., par M. Georges Radet ; L'État actuel et les besoins de l'Industrie du fer et de l'acier bruts en France ; Troisième partie : Fabrication de l'acier, par M. E. de Billy ; Revue annuelle d'hygiène, par M. Louis Olivier, etc.

BREVETS D'INVENTION ÉTRANGERS

Edgar. A. Aohcroft. — Traitement des minerais métalliques et de leurs produits.

Ce procédé consiste à faire circuler une solution d'un sel de zinc, autour des cathodes d'un appareil électrolytique, les anodes étant formées à l'aide de mattes, résultant d'un traitement préliminaire de minerais contenant du cuivre et du fer. Une partie du zinc contenue dans la solution se dépose sous forme de zinc métallique, tandis que la liqueur s'enrichit en cuivre et en fer, cette solution con-

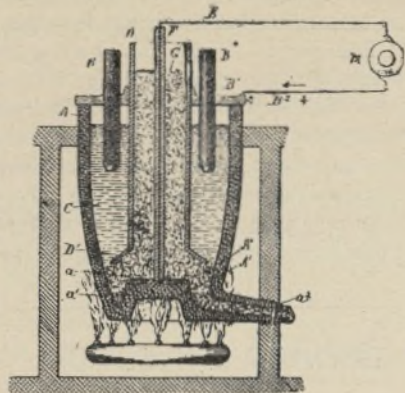


tenant du cuivre circule dans une nouvelle série de compartiments contenant des anodes métalliques, puis finalement passe dans la troisième série des compartiments de l'appareil électrolytique dont les anodes sont en charbon de cornue, et où le cuivre se dépose en totalité ou partiellement, pendant que le fer est plus ou moins oxydé.

Walter. E. Inglis. — Procédé et appareil pour extraire électrolytiquement les métaux de leurs minerais.

Cette méthode consiste à décomposer par l'électricité un électrolyte, comprenant un corps plus électropositif que le métal du minerai, permettant ainsi la mise en

iberté de ce métal, et faisant ensuite passer le métal réduit à haute température, sur une partie du minerai non traité, de façon à le purifier des traces résiduelles de l'agent électropositif employé.



L'appareil consiste en un creuset construit de manière à pouvoir contenir les composés métalliques, un électrolyte, deux anodes réfractaires B, puis un dispositif permettant de retenir dans l'intérieur du creuset, une assez grande surface de métal fondu, en élevant le four formé par le cathode, le rebord A² étant disposé de façon à répartir le trop plein du minerai non réduit au fur et à mesure qu'il se présente et à lui offrir le métal fondu, au fur et à mesure qu'il se dépose, sous forme de large surface, servant enfin de réceptacle pour les produits fondus et muni d'un tampon.

Le creuset est combiné avec un fourneau, permettant de fournir la chaleur nécessaire au commencement de l'opération.

Le reste du dispositif se compose des conducteurs E et B². Une certaine quantité de métal réduit au bas du conducteur F agit comme cathode. Le cylindre D intérieur est muni au bas d'un rebord destiné à séparer le minerai du corps réducteur.

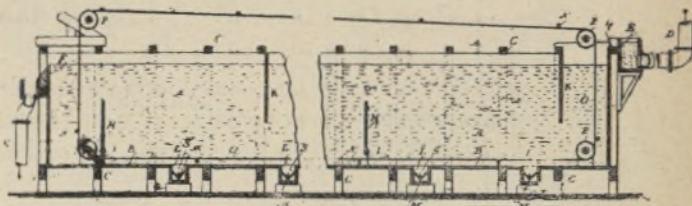
Dans l'extraction de l'étain d'un minerai réfractaire par ce procédé, on emploie comme électrolyte un composé de sodium fondu. Le sodium est libéré et pendant la réaction déplace l'étain que l'on recueille.

Warren-Curtis. — Appareil pour séparer les produits fibreux, l'argile, ou autres produits solides des liquides.

Cet appareil consiste en une combinaison d'un réservoir de dépôt, d'une entrée d'eau à une extrémité et d'une décharge à l'autre, ces deux orifices se trouvant placés près du niveau de l'eau, de façon que les matières puissent traverser le réservoir, sans remous et sans agitation. Des chicanes s'étendent à travers le réservoir, les unes s'élevant du fond du réservoir, et les autres de la partie supérieure, alternativement. Des trémies de dépôt se trouvent disposées sur le fond du réservoir et sont destinées à recueillir les produits lourds, qui s'échappent du fond des

trémies, par une série de tuyaux convenablement disposés.

Cet appareil peut être combiné avec une série de râcloirs se déplaçant sur le fond du réservoir, les chicanes inférieures étant assez élevées pour leur permettre de passer au-dessous.

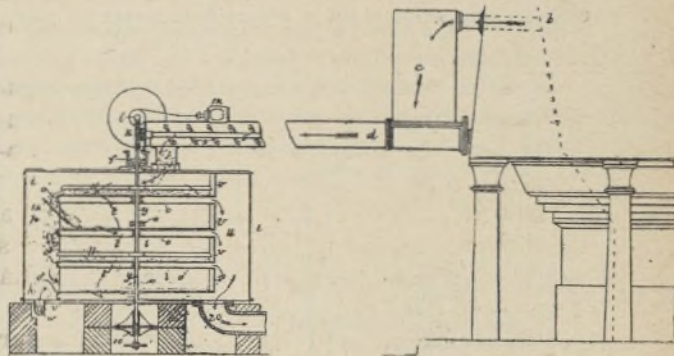


Le réservoir muni de trémies et de tuyaux de décharge peut être combiné avec une chaîne sans fin, munie de râcloirs transversaux, cette dernière étant mue à l'aide d'un mécanisme permettant aux râcloirs de se déplacer sur le fond du réservoir.

George Craig. — Appareil pour récupérer les cyanures dans la fabrication du gaz.

Cet appareil est composé d'un four, d'une chambre pour refroidir le gaz, d'un tuyau mettant en communication cette chambre, à l'aide d'une vis sans fin, avec un réservoir clos, muni de cloisons horizontales perforées Z.

Un arbre vertical traverse cette chambre et est muni de râcloirs qui frottent sur les plaques perforées.



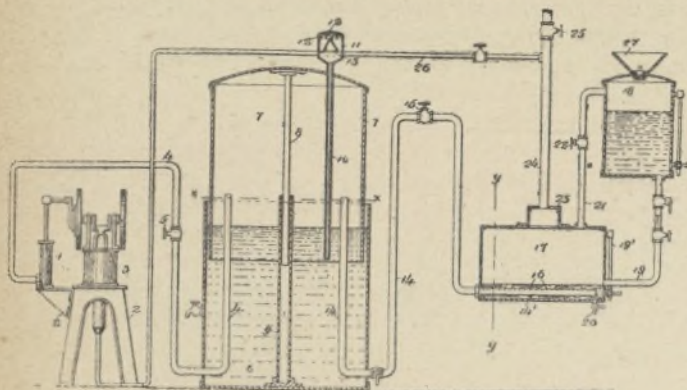
Les cloisons horizontales et verticales sont disposées de façon à diriger le gaz, les plaques perforées étant reliées aux cloisons verticales v et placées les unes au-dessus des autres.

Cet appareil est destiné à obtenir le cyanogène sous forme de cyanures alcalins.

Ernst. Grey. — Appareil pour la fabrication du gaz acétylène.

L'appareil se compose d'un système de carburation, d'un réservoir d'eau muni d'un flotteur convenable (gazomètre), d'un tuyau d'échappement guidé par le flotteur, dont l'extrémité inférieure se trouve normalement fermée par l'eau remplissant le réservoir, mais s'élevant au-des-

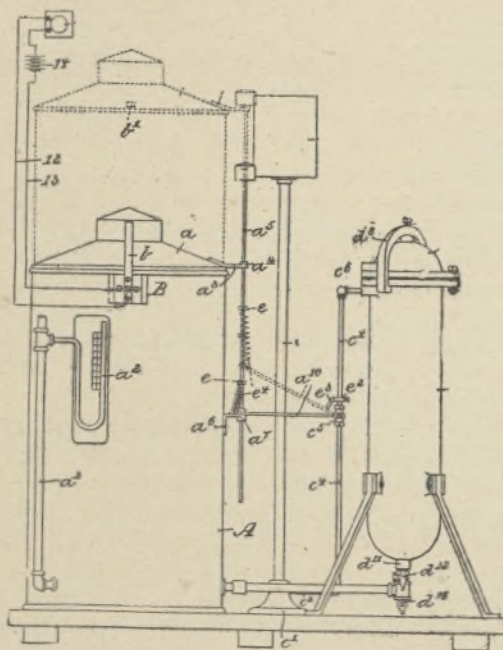
sus du niveau de l'eau par un excès de pression dans la cloche. A l'extrémité supérieure de ce tuyau de départ se



trouve une chambre ayant des parois perforées et munie d'un dispositif ayant pour but d'empêcher l'eau de s'échapper par ce tuyau.

Walter. A. Ruhe et Henry S. Burbank. Philadelphie. — Appareil à gaz acétylène.

Cet appareil se compose d'une cornue où la substance à attaquer est contenue; un couvercle mobile est fixé sur la tête de la cornue. Un canal existant dans ce couvercle est muni d'un tuyau conduisant à l'intérieur de la cornue. Dans cette dernière se trouve un autre canal immédiatement au-dessous du premier. Un gazomètre s'élève au-dessus du sommet de la cornue et se trouve en com-



munication par un tuyau partant de la base du gazomètre et se rendant dans le canal intérieur de la cornue. Ce

tuyau permettant d'établir ou de couper la communication entre les deux récipients.

Une valve se trouve disposée sur ce tuyau, commandée par un levier à l'extrémité libre duquel se trouve fixée une tige verticale. Au point de jonction de ces deux tiges se trouve un ressort destiné à agir sur le levier dont le mouvement inférieur est limité par un arrêt fixé sur le réservoir. L'extrémité supérieure de la tige verticale étant fixée à la partie supérieure de la cloche du gazomètre.

Le brevet comprend ainsi un appareil à gaz acétylène, composé d'un gazomètre, d'une série de cornues reliées les unes aux autres par un tuyau muni de valves et d'un réservoir d'eau relié avec les cornues par un tuyau commandé par une série de valves automatiques, ainsi qu'il est décrit.

BREVETS D'INVENTION

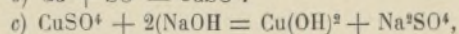
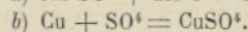
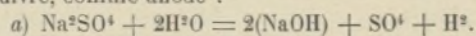
ANALYSE ET SOMMAIRES DES BREVETS D'INVENTION
LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS

271 949. — 6 novembre 1897. — **Pellet et Reynaud. — Nouveau procédé de fabrication du sulfate de cuivre.**

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse les sels solubles alcalins ou alcalino-terreux : potassium, sodium, calcium, baryum, strontium, magnésium, etc..., en employant des électrodes inattaquables, le métal se rend à la cathode, tandis que le groupement acide ($\text{SO}_4 + \text{O}$; Cl , etc.) se rend à l'anode.

En employant une électrode métallique attaquable, le cuivre, par exemple, le métal de l'anode se transforme en sel de cuivre, qui se dissout, et l'oxyde cuivrique est ensuite précipité par l'alcali formé à la cathode.

Il se passe les réactions suivantes en employant, par exemple, le sulfate de soude, comme électrolyte, et le cuivre, comme anode :



On peut appliquer ce principe, en employant, comme anode soluble, le cuivre, ses alliages ou ses minerais, et, comme électrolyte, un sel alcalin ou alcalino-terreux soluble quelconque : sulfates, chlorures, nitrates, carbonates, etc.; mais, il semble que le sulfate de soude soit préférable à cause de son prix peu élevé, de sa facilité de préparation et d'emploi.

On peut également employer les maillechorts (cuivre-nickel) usagés et, dans ce cas, on emploie cet alliage, comme anode soluble; comme électrolyte, de l'acide sulfurique, de concentration voulue. Dans cette opération, le voltage aux bornes de l'électrolyseur est très faible; il est suffisant pour le dépôt de cuivre et insuffisant pour le dépôt de nickel.

On a donc un dépôt de cuivre et une solution de sulfate de nickel qu'on fait cristalliser pour la vente directe, ou

bien la solution est traitée par le nickel métallique, d'après les procédés connus.

Le dépôt de cuivre, ainsi obtenu, rentre en fabrication et sert à la préparation de l'oxyde cuivrique, par le procédé décrit plus haut.

Il en serait de même avec les laitons et les bronzes.

271 986. — 8 novembre 1897. — **Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier.** — Procédé pour la préparation de l'acide phthalaldéhydrique.

Comme matière première, on peut employer directement la solution obtenue par l'oxydation de la naphthaline ou d'un de ses dérivés, au moyen du permanganate, séparée par filtration du bioxyde de manganèse et acidulée à l'acide acétique. Cette solution contient constamment, avec l'acide oxalylbenzoïque, de l'acide phthalique que l'on peut facilement éliminer dans le courant de l'opération suivante.

La solution de l'acide oxalylbenzoïque est ajoutée à trois molécules d'aniline pour une molécule d'acide. On chauffe 30 minutes, à une température de 80 à 100°. Après refroidissement, le phthalate d'aniline reste en solution, tandis que le nouveau sel d'aniline cristallise en paillettes légèrement colorées en jaune, et dans un grand état de pureté.

Ce sel d'aniline est mis dans 3 fois son poids de xylol du commerce et le tout est porté, pendant une heure, à l'ébullition, avec réfrigérant à reflux. Il y a dégagement de CO_2 et tout entre en solution. On laisse refroidir : le composé benzylidénique cristallise ; il est isolé par filtration. Il fond vers 174° sans décomposition.

Ce corps est mis en suspension dans 10 fois environ son poids d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique à 10 0/0 et le tout est chauffé au bain-marie. Le produit se dissout rapidement ; on refroidit, on filtre pour séparer quelques flocons non dissous et on extrait à l'éther.

Par évaporation de la solution étherique, on obtient l'acide o-phthalaldéhydrique, fondant à 87-88°, dans un état de grande pureté.

272 031. — 9 novembre 1897. — **Rafaël Emilio Paraga.** — Procédé et appareil pour la production du gaz formaldéhyde.

On se sert d'un réservoir cylindrique porté par des montants métalliques, qui servent également de supports à une lampe ou à toute autre source de chaleur. Au-dessus de la lampe, se trouve un tube ou serpentín en cuivre, dont une extrémité débouche dans le réservoir, où son ouverture est réglée par une valve dont la tige est vissée dans un presse-étoupe, au sommet du générateur, ce qui permet de régler la valve, de l'approcher ou de l'éloigner de son siège.

Le fond du réservoir est, de préférence, en amiante ou toute autre matière non conductrice de la chaleur. On emploie ce fond isolant dans le but d'éviter essentiellement

tout échauffement du contenu du réservoir, qui peut ainsi être disposé directement au-dessus de la lampe, l'ensemble formant un appareil compact et d'un maniement commode. L'autre extrémité du serpentín en cuivre est reliée à un tuyau communiquant avec l'endroit ou l'espace dans lequel le gaz doit être utilisé.

Dès que le réservoir contient une certaine quantité de solution de formaldéhyde, si l'on allume la lampe, on porte rapidement le serpentín à une température élevée, sensiblement à l'incandescence. Puis, on soulève légèrement la tige de la valve, et le contenu du réservoir peut alors passer en un filet mince dans le serpentín.

Au contact des parois chauffées, le liquide se vaporise instantanément ; puis, en progressant dans le tube, la vapeur produite s'échauffe suffisamment pour la réduction des produits de polymérisation et la transformation de l'alcool méthylique en gaz formaldéhyde, par oxydation partielle.

Le gaz, ainsi produit en plus grande quantité, agit aussi plus énergiquement et en produisant sur les objets moins de dépôts que les gaz produits jusqu'à ce jour.

L'appareil n'exige aucun soin spécial pendant la production, la pression n'étant pas accidentelle et le gaz n'étant pas produit d'une façon intermittente, mais continue et automatique.

272 084 — 10 novembre 1897. — **Goldschmidt.** — Procédé de fabrication de l'acide oxalique et d'oxalates.

On mélange intimement un formiate avec du carbonate de soude (par exemple, 4 parties de formiate de soude cristallisé avec 5 parties de carbonate de soude) et on chauffe le mélange dans un bain de plomb, porté à une température de 400 à 410° ; lorsqu'il s'agit de petites quantités, on peut opérer dans des récipients en fer, de préférence pourvus d'agitateurs, dans l'intérêt d'un chauffage uniforme.

Il est préférable de se garantir du contact de l'air, ce qui permet d'éconduire le gaz hydrogène, de le faire passer dans l'eau pour observer la marche de la réaction, et le recueillir, si on le désire, pour une utilisation ultérieure.

La formation des oxalates par le chauffage des formiates s'opère assez rapidement ; d'ordinaire, elle est achevée au bout de 30 à 45 minutes.

Le produit de la réaction renferme alors de l'oxalate et du carbonate dont la séparation est extrêmement facile à raison de la grande différence de solubilité dans l'eau des deux sels. On emploie, de préférence l'eau, à la température de 33°, à laquelle elle possède le plus grand pouvoir dissolvant pour le carbonate de soude, et en quantité double du sel en présence.

La solution de carbonate de soude obtenue, qui est absolument incolore, est soumise à siccité complète. Le carbonate de soude sec est recueilli et sert, comme addition, dans les opérations ultérieures.

L'oxalate de soude, débarrassé du carbonate de soude, est également d'une blancheur complète et peut être transformé en oxalate et en acide oxalique par le traitement ordinaire au lait de chaux, usité dans les fabriques d'acide oxalique.

La fabrication de l'acide oxalique peut aussi être combinée de la façon la plus simple avec le procédé de fabrication de formiates ; on est ainsi en mesure d'obtenir l'oxyde de carbone à l'état solide, soit sous forme d'acide formique, soit sous forme d'acide oxalique.

272 123 — 12 novembre 1897. — **Panchèvre.** — **Nouveau genre de vernis émail.**

Ce vernis émail, appliqué sur des objets métalliques, donne une couleur brillante, même après l'usage, et résiste aux chocs sans s'écailler ni se détacher, propriété qui, pour l'émaillage des pièces soumises à des chocs nombreux, comme les cycles, par exemple, est un grand avantage.

Pour une préparation de deux cents litres, on prend :
5 kg. de limaille de cuivre rouge,
4 kg. de limaille de cuivre jaune,
2 kg. de limaille d'acier sec,
2 kg. de limaille d'acier doux.

Cette limaille est parfaitement lavée dans du pétrole, essence minérale, ou un produit analogue ; puis, ces métaux sont attaqués par de l'acide sulfurique concentré. Pendant 2 heures environ, le mélange est remué jusqu'à ce qu'il devienne entièrement blanc.

Cette opération peut se faire commodément dans un récipient en plomb.

Après 12 heures de repos, on ajoute alors de l'extrait de Javel jusqu'à neutralisation complète de l'acide sulfurique ; il ne reste alors, dans le récipient, qu'une poussière très fine que l'on tamise sur un tamis de soie fin, afin d'être certain qu'il ne reste dans la masse aucun fragment de métal.

Cette poussière métallique est alors broyée à l'huile de lin, mélangée de noir d'ivoire et de pétrole ; le tout est broyé en pâte très finement et filtré sur un tissu tel que de la flanelle.

D'autre part, on prépare la composition suivante :

10 kg. gomme de Bombay,
5 kg. gomme de Damas,
10 kg. bitume de Judée raffiné,
5 kg. brai de goudron de Norvège.

On ajoute 5 kg. de noir d'ivoire, broyé très finement avec du pétrole raffiné.

On mélange alors à ce liquide le produit décrit plus haut ; le tout est bien mélangé, rendu parfaitement homogène, et filtré généralement à quatre reprises.

Le vernis, alors en état d'être employé, est étendu au pinceau sur les pièces à vernir, ensuite portées au four à une température variant de 200 à 400° centigrades.

Le noir d'ivoire peut évidemment être remplacé par d'autres substances colorantes, suivant les besoins.

272 207 — 15 novembre. — **Alexandre Jouvène.** — **Procédé de purification de la glycérine brute en vue de son raffinage.**

Après une analyse, qui indique son plus ou moins grand degré de pureté, la glycérine, après neutralisation, est introduite dans un appareil à distiller ordinaire (cucurbite, col de cygne et serpentín réfrigérant) et chauffée jusqu'au point d'ébullition de ses acides.

Dès que l'on est arrivé à cette température, on fait usage du « filtre à vide automatique » composé de deux hémisphères en cuivre, munies chacune dans leur grand diamètre d'une bride percée de trous permettant de les boulonner solidement l'une à l'autre pour former une sphère complète.

L'hémisphère supérieure porte un trou d'homme par lequel on peut étendre sur le tissu métallique une forte épaisseur de noir décolorant.

Un tuyau part du sommet de la calotte supérieure et vient plonger dans la sphère avec un appareil à distiller.

Un second tuyau part de la calotte inférieure et fait communiquer la sphère avec un appareil à distiller dans le vide, semblable à tous ceux usités dans les raffineries de glycérine.

Dès que la pompe à vide, qui termine cet appareil, est mise en marche, le mélange de glycérine et de réactif est aspiré et vient traverser la sphère en se filtrant sur le noir qu'elle renferme, et, cela d'une façon absolument continue et automatique, jusqu'à ce que le premier vase distillatoire soit totalement vide.

A ce moment, on intercepte la communication entre la sphère et l'alambic à vide et on distille une glycérine débarrassée de beaucoup d'impuretés, qui encrasse moins les appareils distillatoires, donne un produit beaucoup plus pur tout en augmentant le rendement par la diminution des goudrons.

272 288 — 18 novembre 1897. — **Arthur Spranger.** — **Procédé et appareil pour la fabrication de solutions concentrées d'ozone.**

Ce procédé de fabrication des huiles essentielles, ozonisées ou oxygénées, et de camphres ozonisés à l'état solide, est caractérisé par la dissolution de ces corps dans un liquide capable de dissoudre l'ozone tel quel et par leur ozonisation en introduisant dans cette solution de l'oxygène ozonisé ou de l'air ozonisé et en refroidissant simultanément celle-ci.

En dehors des huiles essentielles, le procédé est également applicable aux huiles et aux graisses de toutes sortes qui retiennent alors l'ozone comme les hydrocarbures de la série des camphènes.

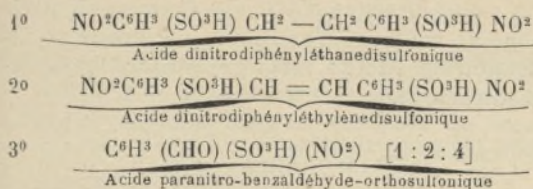
La proportion d'ozone dissous peut atteindre jusqu'à 200 volumes.

272 384 — 20 novembre 1897. — **Société The Clayton Aniline Company limited.** — **Préparation de produits d'oxydation de l'acide paranitrotoluènesulfonique.**

Lorsque l'acide paranitrotoluènesulfonique est soumis à

l'action des agents oxydants en solution alcaline, il peut donner naissance à trois produits d'oxydation différents, suivant les conditions dans lesquelles on opère, et suivant la quantité d'oxygène employée.

Dans les deux premières phases de la réaction, deux molécules d'acide paranitrotoluènesulfonique se soudent ensemble et leur liaison se trouve de nouveau rompue sous l'influence d'une oxydation plus prolongée. On peut ainsi successivement obtenir les trois composés suivants :



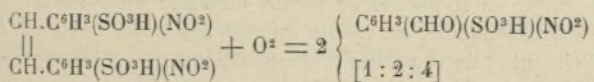
Le premier terme de cette série, l'acide dinitrodiphénylétanedisulfonique, s'obtient comme produit principal ou exclusif, lorsque la quantité d'oxydant employé correspond à un atome d'oxygène pour deux molécules d'acide paranitrotoluènesulfonique.

Si la quantité d'oxydant employée correspond à deux atomes d'oxygène pour deux molécules d'acide paranitrotoluènesulfonique, le produit de la réaction est l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique.

Pour séparer ce dernier acide, il est bon d'avoir un grand excès de soude caustique, de façon que le produit, presque insoluble en présence de soude caustique, soit ainsi protégé d'une oxydation ultérieure ; pour la préparation du dérivé éthylénique, on peut employer moins de soude caustique.

On peut aussi remplacer l'acide paranitrotoluènesulfonique par le produit rouge, instable, qui se forme, comme il est bien connu, dans l'action modérée des alcalis caustiques sur l'acide paranitrotoluènesulfonique, et qui ne peut être isolé, vu la facilité avec laquelle il se transforme en curcumine ou *jaune soleil* ; ce produit rouge semble être le sel alcalin d'un acide incolore dont le sel de plomb est d'un bleu pur.

Si, dans l'oxydation de l'acide paranitrotoluènesulfonique, l'on emploie plus d'oxydant que la quantité nécessaire pour former l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique, on obtient finalement l'acide paranitro-benzaldéhyde-orthosulfonique qui est, d'après cela, un produit d'oxydation de l'acide dinitrodiphényléthylènedisulfonique, comme l'indique la réaction.



Pour effectuer l'oxydation, on peut employer tout oxydant alcalin convenable, comme par exemple : l'hypochlorite de sodium, le peroxyde de sodium, le peroxyde de plomb, le persulfate d'ammonium, le permanganate de potassium etc., en solution alcaline.

Toutefois, pour les deux premières phases d'oxydation, c'est l'hypochlorite de sodium qui donne les meilleurs

résultats ; pour la troisième phase, c'est le permanganate de potassium.

L'oxydation peut aussi se faire lorsqu'on soumet l'acide paranitrotoluènesulfonique à l'action du courant électrique dans la cellule anodique et en solution alcaline.

272 432 — 22 novembre 1897. — Emil Zdarek. — **Procédé de fabrication de l'alcool éthylique extrait de la cellulose et spécialement du bois.**

Ce procédé a pour but la préparation de l'alcool éthylique avec de la cellulose et spécialement du bois.

Le bois, d'abord brassé dans l'eau, est cuit en vase clos avec une quantité d'acide sulfurique ou d'acide sulfurique anhydre, ou d'un mélange de ces deux acides, égal au 1/10 à 3 pour cent du poids de l'eau de brassage, pendant 1/4 d'heure à 3 heures, à une température de 130 à 170° et à une pression excédant celle correspondante à la température de la cuisson de 1/2 à 2 atmosphères.

Après quoi, les acides et les matières empyreumatiques, contenus dans la matière cuite, sont éliminés, soit parce que :

a) On introduit dans le mélange une quantité de calcium qui ne neutralise que l'acide sulfurique libre et qu'on soumet la matière à une cuisson, à la température de 118 à 130°, pour éliminer l'acide acétique et les substances empyreumatiques, en laissant s'échapper les vapeurs, l'acide lévulique étant désuni, avant de procéder à la cuisson, par l'addition de HNO^3 , en acide acétique ou autres acides organiques, soit parce que :

b) On neutralise les acides organiques et inorganiques, contenus dans la masse, par un excédent de chaux et que les autres acétates et lévulates de chaux, ainsi obtenus, de même que toutes les substances empyreumatiques, sont décomposés par l'addition et l'électrolyse, d'une part, en anhydride carbonique et éthane qui se dégagent immédiatement, et, d'autre part, en chaux pure qui, après transformation en carbonate de calcium, constitue avec le gypse un précipité insoluble.

Enfin, le mélange, traité ainsi qu'il vient d'être dit, est soumis à la concentration, la fermentation, puis à la distillation, en vue d'en extraire l'alcool éthylique.

272 514 — 25 novembre 1897. — Raphaël Ferré. — **Produit industriel nouveau, capable de conserver aux glaces, vitres, vitrines, etc., leur transparence, même dans le cas de condensation des vapeurs.**

Ce produit liquide peut s'appliquer soit au pinceau ou à l'éponge, soit à l'aide d'un tampon filamenteux et spongieux ; il peut également être projeté et réparti avec un pulvérisateur ou une trompe vaporisatrice sur les surfaces transparentes des glaces, vitres, vitrines et autres parties vitrées, afin de leur conserver leur transparence et leur limpidité, dans le cas où des buées ou vapeurs viendraient à s'y condenser.

Le liquide est composé de :

Une liqueur alcoolisée renfermant, pour un litre d'alcool méthylique épuré, par exemple :

375 à 625 g. d'hydrate de glycérile ;

25 à 35 g. d'alcoolat de mélisse, et autant d'alcoolat de vulnéraire.

La liqueur peut être parfumée, si on le désire, avec quelques gouttes d'un parfum convenable et teintée à volonté avec une matière colorante non grasse, comme de la teinture de safran, dans la proportion de 2 g. par litre.

272 604 — 29 novembre 1897. — **Krische et Spitteler.** — **Nouveau produit dénommé « lactoforme » et son procédé de fabrication.**

Ce produit est un article de manufacture très dur et très tenace qui ne se gonfle ni ne se ramollit, quand il est immergé dans l'eau.

L'eau et les produits chimiques ont si peu d'action sur lui que les surfaces et teintures, protégées par une couche de lactoforme, peuvent être lavées et même frottées avec du savon et de l'eau sans aucun inconvénient. D'aspect corné, opaque ou transparent, il peut être appliqué seul ou en combinaison avec d'autres substances.

Pour le préparer, une dissolution, contenant de la caséine ou des substances albumineuses similaires, est coagulée par l'addition de sels ou acides se prêtant à la destination particulière pour laquelle on fabrique le lactoforme.

On peut notamment employer : l'acétate de plomb, la céruse, des combinaisons de zinc, du sulfate de baryte, de l'oxyde de baryum et précipiter le tout avec de l'alun.

272 613 — 29 novembre 1897. — **Camille Vincent.** — **Mode de préparation du cyanure de méthyle.**

On prépare une dissolution d'acétate d'ammoniaque, soiten saturant l'acide acétique par l'ammoniaque, soit en traitant un acétate terreux par le sulfate d'ammoniaque. L'acide acétique bon goût ou l'acide acétique des arts peuvent servir indifféremment.

Cette solution est soumise à la distillation fractionnée.

Les premières portions, qui distillent, contiennent surtout de l'eau, puis, lorsque l'acétate arrive à une concentration suffisante, il se dégage de l'ammoniaque en même temps qu'il se forme de l'acétate acide d'ammoniaque ; enfin, l'acétate acide se décompose lui-même ; il distille de l'acide acétique et il se forme de l'acétamide qui resté dans l'appareil distillatoire.

L'opération est poussée jusqu'au moment où le liquide contenu dans l'alambic bout à une température voisine de 230° ; alors, le liquide est formé par de l'acétamide presque pure.

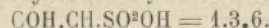
L'ammoniaque et l'acide acétique, qui ont passé pendant la seconde partie de la distillation, sont recueillis ; ils régénèrent de l'acétate d'ammoniaque qui rentre dans une opération suivante de préparation d'acétamide.

L'acétamide, ainsi préparée, donne le cyanure de méthyle par déshydratation en distillant l'acétamide et en faisant passer les vapeurs dans un tube chauffé à une température voisine de 400°. On recueille une liqueur renfermant du cyanure de méthyle, de l'acétamide et de l'acétate d'ammoniaque qui sont facilement séparés par distillation fractionnée.

L'opération peut être continue.

272 726 — 1^{er} décembre 1897. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.** — **Procédé de fabrication de l'acide méta-oxybenzaldéhyde-ortho-sulfonique.**

L'acide méta-oxybenzaldéhyde-ortho-sulfonique :



acide qui est d'une grande valeur industrielle pour la fabrication de matières colorantes acides de la série du vert malachite, peut être obtenu facilement de l'acide m-amidobenzaldéhyde-ortho-sulfonique.

Voici comment l'on procède :

20,1 kg. d'acide méta-amidobenzaldéhyde-ortho-sulfonique, ou la quantité équivalente d'un de ses sels, sont dissous dans environ 500 litres d'eau, additionnés de 40 kg. d'acide sulfurique à 66° B. et refroidis à zéro.

A cette solution, on ajoute lentement 6,9 kg. de nitrite de sodium, ou plutôt la quantité correspondante de nitrite industriel en solution aqueuse. Après 12 heures, on chauffe la solution claire peu à peu jusqu'à ébullition et on la maintient jusqu'à ce que le dégagement d'azote soit fini. On neutralise la solution avec du carbonate de chaux et la filtre du sulfate de calcium.

Il en résulte une solution de l'acide méta-oxybenzaldéhyde-ortho-sulfonique qui contient encore d'autres sulfates, mais dont on peut se servir directement dans la plupart des cas.

Pour isoler l'acide méta-oxybenzaldéhyde-ortho-sulfonique, on évapore cette solution à siccité et on extrait le résidu avec de l'alcool à 80 0/0. De la solution filtrée on distille l'alcool et on évapore la solution restante du sel de soude de l'acide méta-oxybenzaldéhyde-ortho-sulfonique.

272 814 — 4 décembre 1897. — **Hans Loesner.** — **Nouveau procédé pour fabriquer des couleurs à l'épreuve des influences atmosphériques.**

A 30 ou 40 parties de vernis, ou à une huile siccative correspondante, on ajoute un mélange de 30 parties de ciment et de 10 parties d'acide silicique, plus 20 à 30 parties de matière colorante (noir, rouge d'oxyde, sulfate de baryum etc.) La quantité dépend de l'addition de matière colorante employée, beaucoup de couleurs exigeant plus de vernis que d'autres.

L'addition de ciment ou de ciment et d'acide silicique peut être augmentée ou réduite suivant les demandes exigées de la couleur, une masse riche en ciment étant d'une solidité plus grande qu'une masse pauvre.

Il est nécessaire que les additions soient préalablement pulvérisées avec le plus grand soin et fort soigneusement séchées, attendu que l'humidité pénétrant, avant l'application de la couleur, dans cette dernière, détruit naturellement, d'une façon prématurée, la liaison du ciment.

Le nouveau de l'invention consiste précisément dans la combinaison de l'huile siccative avec le ciment (ce dernier mélangé, le cas échéant, avec de l'acide silicique) sous une forme qui fait valoir la force de liaison considérable du ciment, après le séchage de l'huile.

272 840 — 6 décembre 1897. — **Flatau et Labbé.** —

Procédé de séparation du géraniol et du citronnellol contenus dans les essences de roses, de géranium, de palma-rosa, de citronnelle et autres essences analogues.

L'essence est d'abord saponifiée de la façon suivante : on la chauffe au réfrigérant ascendant avec deux fois son volume de potasse alcoolique à 5 0/0, pendant 1 h. 1/2 ou 2 heures. On lave soigneusement à l'eau et on reprend par l'éther ; on rectifie dans le vide et on prend les portions passant entre 120 et 140°, sous une pression de 15 mm. de mercure et on chauffe le produit obtenu au réfrigérant ascendant avec quantité égale d'anhydride phthalique, soit directement à 130-150°, pendant un court espace de temps, ou pendant une heure (et même une heure et demie), en solution dans un volume égal d'un hydrocarbure, comme par exemple le benzène.

Le mélange des éthers phthaliques du géraniol et du citronnellol ainsi formé est traité par une solution concentrée de carbonate de soude et lavé des impuretés à l'éther.

Le sel alcalin est ensuite décomposé par un acide très étendu, par exemple l'acide chlorhydrique.

Le mélange est repris par l'éther que l'on fractionne ensuite très rigoureusement dans le vide et on traite par la ligroïne.

L'éther phthalique du géraniol est insoluble dans un excès de ce dissolvant, tandis que l'éther phthalique du citronnellol s'y dissout.

On sépare les deux couches formées, on fractionne soigneusement la ligroïne dans le vide, on saponifie chacun des éthers par la potasse alcoolique à 10 0/0 au réfrigérant ascendant, pendant 1 heure ou 1 h. 1/2, on distille l'excès d'alcool dans le vide, on lave largement à l'eau, on reprend par l'éther, on fractionne cet éther dans le vide et on purifie chacun des deux alcools par entraînement dans un courant de vapeur d'eau.

272 869 — 7 décembre 1897. — **Georges Delamotte, 5 rue d'Athènes, à Paris.** — **Conservation des liquides fermentescibles par la « Formo-électrolyse ».**

Ce procédé permet de conserver, sans laisser aucune trace révélabile par l'analyse chimique, les liquides alimentaires tels que : bière, cidre, vin, lait, etc.

Le liquide antiseptique employé est un mélange de méthanal avec 25 à 30 0/0 de chlorure de sodium.

Dans le liquide à traiter, on verse une certaine quantité de cet antiseptique, puis on agite vivement le tout ; quelques minutes suffisent pour que l'action antiseptique et microbicide ait lieu.

Pour chasser le liquide antiseptique, dont la présence est, dès lors, inutile, on emploie le courant électrique actionné par une source d'électricité quelconque. Le passage du courant, pendant une demi-heure, dans le liquide à conserver, suffit dans la plupart des cas.

L'odeur et la saveur primitives du liquide étant revenues, on peut le mettre dans des récipients, à l'abri de l'air, ou directement en fûts, bouteilles. Il peut, alors, étant à l'abri des fermentations secondaires, être consommé au bout d'un temps très long.

271 671. — 26 octobre 1897. — **Hall.** — Perfectionnements dans les machines à travailler les cuirs et peaux et autres matières de même genre.

262 590. — 26 octobre 1897. — **Montupet.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 28 février 1896, pour appareil épurateur des eaux industrielles.

262 787. — 29 octobre 1897. — **Société Farbenfabriken vorm Friedr Bayer.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 4 janvier 1897, pour procédé pour la préparation d'acides sulfimiques de la série aromatique.

271 762. — 29 octobre 1897. — **Stoop.** — Procédé pour la fabrication de couleurs.

271 857. — 2 novembre 1897. — **Guerguin.** — Savon antiseptique à base de résorcine.

271 746. — 28 octobre 1897. — **Streich.** — Procédé de tannage.

271 890 — 4 novembre 1897. — **Mac Gougan.** — Procédé perfectionné de production des nitrites d'alcali ou des métaux alcalino-terreux.

271 935 — 6 novembre 1897. — **Basselart.** — Décanteur centrifuge continu à évacuation automatique sans arrêt de l'appareil.

271 969 — 6 novembre 1897. — **Frentz.** — Moyen pratique d'application des oxydants alcalins au blanchiment du linge et autres effets.

271 976 — 6 novembre 1897. — **Theisen.** — Procédé d'absorption, d'extraction et de distillation ou de vaporisation.

271 996 — 8 novembre 1897. — **Imer-Schneider.** — Perfectionnements apportés à la préparation simultanée des acides sulfurique et chlorhydrique.

259 968 — 4 novembre 1897. — **Hennebutte.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 24 septembre 1896, pour procédé industriel pour l'épuration des glycérines.

271 280 — 3 novembre 1897. — **Lutze.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 13 octobre 1897, pour procédé pour produire le phénol en poudre par l'emploi de l'anhydride borique.

271 908 — 4 novembre 1897. — **Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.** — Procédé de

- préparation de paranitroorthoanisidine et de la métanitroorthoanisidine, ainsi que des matières colorantes qui en dérivent.
- 271 909 — 4 novembre 1897. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production d'un colorant noir direct pour coton.
- 272 003 — 8 novembre 1897. — Sachs. — Perfectionnements aux vases de cristallisation pour cristalliser le sucre.
- 272 047 — Delory. — Procédé de traitement des fécules et amidons à l'effet d'en obtenir des produits spécialement propres à la fabrication des bières.
- 271 921 — 5 novembre 1897. — Dreher. — Nouveau traitement, pour toutes espèces de cuirs tannés, donnant des produits pouvant résister à l'eau et à des solutions aqueuses.
- 272 133 — 12 novembre 1897. — Société dite : Chemische fabrick von Heyden Gesellschaft mit beschränkter Haftung. — Procédé pour la préparation de sels halogéniques d'argent, dits colloïdes, solubles dans l'eau.
- 272 241 — 16 novembre 1897. — Société dite : Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Nouveau procédé de transformation de dérivés de la β -naphthoquinone en dérivés de l' α -naphthoquinone.
- 272 199 — 13 novembre 1897. — Société dite : Actien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de matières colorantes diazoïques teignant sur mordants métalliques.
- 272 144 — 12 novembre 1897. — Culmann. — Procédé de désodorisation des huiles et graisses.
- 272 143 — 13 novembre 1897. — Garnier et Prescott. — Perfectionnements dans les compositions de caoutchouc, gutta-percha et autres gommes.
- 272 210 — 16 novembre 1897. — Schumacher. — Procédé de fabrication de feuilles compactes, unies ou façonnées, de caoutchouc non vulcanisé se prêtant indistinctement à la vulcanisation à chaud et à froid.
- 272 105 — 11 novembre 1897. — Peeters. — Nouveaux procédés de production de nouveaux extraits végétaux et de nouvelles peptones végétales d'utilité commerciale pour la transformation des levûres de toutes races.
- 272 236 — 16 novembre 1897. — Holmes. — Perfectionnements dans les procédés d'épilation des peaux.
- 272 285 — 15 novembre 1897. — Leuscher. — Fabrication d'une masse filtrante calcinée.
- 272 306 — 18 novembre 1897. — Boot. — Appareil servant à la fabrication de l'acide nitrique.
- 268 865 — 17 novembre 1897. — Andréoli. — Certificat d'addition au brevet pris, le 19 juillet 1897, pour ozoniseur industriel.
- 272 308 — 18 novembre 1897. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de nouvelles matières colorantes.
- 268 558 — 17 novembre 1897. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Certificat d'addition au brevet pris, le 8 juillet 1897, pour procédé de fabrication de matières colorantes solides à l'alcali, de la série du triphénylméthane.
- 272 314 — 12 novembre 1897. — Rivière. — Procédé de saponification par des réactifs à l'état naissant.
- 272 504 — 24 novembre 1897. — Sirdey. — Appareil perfectionné destiné au filtrage des vins et autres liquides.
- 272 499 — 24 novembre 1897. — de Lavallée. — Stérilisation du lait à froid, de façon à lui conserver toutes les qualités du lait cru.
- 272 652 — 30 novembre 1897. — Keil. — Procédé et appareil pour l'extraction d'amidon et de gluten des céréales et légumineux.
- 272 600 — 27 novembre 1897. — Vidal. — Procédé de préparation de nouveaux colorants substantifs soufrés.
- 272 620 — 29 novembre 1897. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. Procédé pour la production de matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 2, 3, diazonaphtol- β -sulfonique.
- 257 775 — 25 novembre 1897. — Sigandès. — Certificat d'addition au brevet pris, le 1^{er} juillet 1896, pour machine à cylindre mobile pour travaux de mégisserie, tannerie et corroierie.
- 272 749 — 2 décembre 1897. — Ballard et Herman. — Perfectionnements relatifs à la production des bains sulfureux.
- 272 763 — 3 décembre 1897. — Delattre. — Perfectionnements à l'épuration des eaux-vannes du lavage des laines, avec récupération des sous-produits.
- 272 832 — 6 décembre 1897. — Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse. — Perfectionnements dans la fabrication du musc artificiel.
- 272 917 — 7 décembre 1897. — Work. — Système et appareils perfectionnés pour la fabrication des tubes en caoutchouc.
- 272 790 — 3 décembre 1897. — Anders. — Procédé d'épuration des égouts de turbinage et mélasses obtenues dans la fabrication du sucre de betteraves, de canne et autres matières premières analogues.
- 272 835 — 6 décembre 1897. — Stentzel. — Procédé pour le travail des égouts et la réduction du travail des produits secondaires dans les sucreries.
- 272 898 — 7 décembre 1897. — Société dite : The Velvrl Company limited. — Perfectionnements dans la fabrication du cuir vernis ou laqué.

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. BARNEOUD et C^{ie}.