

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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



N° 160

TOME XIV

AVRIL 1903

## CHRONIQUE MENSUELLE

**Distinction honorifique à M. Berthelot.** — S. M. le Roi de Suède vient de conférer à M. Berthelot l'ordre de Norwège : « Pour le Mérite. »

**Mouvement universitaire.** — Bâle. — M. le prof. Dr Rud. Nietzki est nommé titulaire de la chaire de chimie, succédant à M. le prof. Piccard.

MM. le Dr Fritz Fichter et Dr Hans Rupe sont nommés professeurs titulaires de chimie.

**Nécrologie.** — M. le Dr René Thomas-Mamert, professeur de chimie à l'Université de Fribourg (Suisse), est décédé le 29 décembre 1902.

**Société chimique italienne.** — Une Société chimique vient d'être fondée à Rome, sous la présidence de M. le professeur Cannizzaro et la vice-présidence de M. le professeur Paterno, ayant pour but d'encourager le développement de l'industrie chimique en Italie.

**Laboratoire municipal de Paris.** — Du rapport publié par le Laboratoire municipal pour décembre, nous extrayons ce qui suit : sur 3.400 analyses de produits alimentaires, il a été trouvé 1.523

échantillons comme satisfaisants et 524 comme mauvais.

Sur 1.082 analyses de lait, 175 seulement ont été trouvés bons et 738 de qualité moyenne au point de vue nutritif ; quant aux autres, ils ont été déclarés absolument nuisibles.

Sur 847 analyses de vins, 520 ont été trouvés moyens et 162 mauvais.

Les essais de pain, eaux, bières ont fourni des résultats dans le même rapport. Les échantillons de beurre et de café analysés, ont été seuls déclarés inoffensifs.

**Laboratoires des douanes à Costa-Rica.** — L'Administration des douanes a fait installer deux laboratoires d'essais à San-José et Puntarenas, en vue de l'essai et du classement des produits importés, et surtout du contrôle des produits alimentaires, médicinaux, parfumerie, etc.

Les marchandises rentrées par Limou sont subordonnées à l'essai du laboratoire de San-José.

**Législation des brevets en Suisse.** — Le comte Posadowsky a fait part au Reichstag de l'intention du gouvernement Suisse de mettre à l'essai une législation des brevets.

**Nouveau tarif douanier en Russie.** —



Le nouveau tarif comporte une classification plus détaillée des divers produits.

Les produits chimiques comportent une rubrique spéciale :

Sels de l'acide chromique solubles dans l'eau (chromates alcalins, etc.), 3 roubles 97 1/2 copecks par poud (au lieu de 2 R. 15 c. précédemment); tannin, 1 R. (au lieu de 5 R.); sulfate de cuivre, sulfate de zinc anhydre, chlorure de zinc, 1 R. 50 c. (au lieu de 0 R. 80). Les produits chimiques et pharmaceutiques non spécialement mentionnés, 5 R. (au lieu de 1 R. 50); les sulfate et carbonate de baryte artificiels, 1 R. 50 (au lieu de 0 R. 80). Les produits suivants ont également été majorés :

Iode, brome, acide borique raffiné, 3 R. 60; iodures alcalines, 20 R.; antipyrine, salipyrine, phénacétine, 20 R. (au lieu de 15); blanc de plomb et blanc de zinc, 0 R. 90 (au lieu de 0 R. 50); minium, 0 R. 50 (au lieu de 0 R. 35); couleurs à base de cuivre ou d'arsenic et de cuivre, 6 R. (au lieu de 0 R. 35); couleurs d'aniline, d'alizarine, extraits de garance, laques de carmin, indigotine (extrait sec d'indigo), 25 R. (au lieu de 14). — A noter que 1 rouble = 2 fr. 70 environ et 1 pound = 16 kg. 300).

×

**Certificat d'origine en Turquie.** — A partir du 15 mars 1903, les douanes ottomanes exigent des certificats d'origine pour toutes matières importées de l'étranger.

×

**Nouvelles usines.** — *Milan.* — Ing. Bertoni et C<sup>ie</sup>. Société par actions pour la fabrication de porcelaine et poterie.

*Turin.* — Pratis et C<sup>ie</sup>. Société en commandite pour la fabrication d'hydrogène, oxygène et autres gaz à l'état de pureté.

*Vienne (Autriche).* — Henckel et Jordan. Société pour la fabrication des charbons pour les besoins de l'industrie électrique.

*Bologne.* — Bocchi et Venturi. — Fabrication de produits chimiques et pharmaceutiques.

*Mannheim.* — Karl Kray. Fabrication de produits pour l'industrie de la savonnerie et de la glycérine. Capital, 375.000 fr.

*Saint-Petersbourg.* — Société par actions pour la distillation du naphte de Grosny, fondée par Schumacher, Lewit et fils, au capital de 500.000 roubles.

— Société Industrielle russe du naphte, capital 2 millions de roubles.

— Société russe pour le traitement des huiles de poissons, capital 200.000 roubles. Création d'une

usine à Twer en vue de fabriquer l'huile, la glycérine et les acides gras.

*Jersey-City.* — A. F. Hawthorn Roof Paint Co. Fabrication de couleurs, capital 250.000 dollars.

— Fabrique de ciments, capital 1 million de dollars.

*Camden.* — Sterling Dynamite Co. Fabrication de dynamite et d'explosifs, capital 100.000 dollars.

— Mc. Laughlin et Crawford. Fabrication de produits pharmaceutiques, capital 50.000 dollars.

— U. S. Carbonic et Equipement Co. Fabrication d'acide carbonique, sel d'Epsom, etc., capital 4 1/2 millions dollars.

*Wayne.* — Lake Superior Powder Co. Fabrication de poudre, capital 100.000 dollars.

*Berlin.* — Industrie électrique et photochimique. Société au capital de 400.000 marks.

*Drossen.* — Metallindustrie-Werke. Société métallurgique, capital 100.000 marks.

*Paris.* — Société française des pyrites de Huelva, concessionnaire des gisements de El-Caspio, en Espagne.

*Wladislau (Moravie).* — Turetschek, Pisk et Abeles ont acheté l'usine de Schwarz, et ont fondé une très importante fabrique de colles et d'engrais artificiels.

*Rheinlan.* — Kunheim et C<sup>ie</sup> ont acheté la Aktien gesellschaft für Chemische Industrie, société pour la fabrication de produits chimiques pour la somme de 1.852.000 marks.

×

**Dividendes.** — La fabrique de produits chimiques « Union », à Stettin (Allemagne) a fixé pour l'exercice écoulé une distribution de dividende de 10 0/0.

×

#### Commerce extérieur de la France.

	1901 (France)	1900 (France)
Importation . . . . .	117.409.000	134.700.000
Exportation . . . . .	87.279.000	88.300.000

Le tableau ci-dessous détaille les produits importés et exportés :

Produits	IMPORTATION 1901		1900	
	Poids (kilogr.)	Valeur (francs)	Poids (kilogr.)	Valeur (francs)
Salpêtre . . . . .	229.000.000	53.000.000	285.000.000	60.000.000
Produits du goudron . . . . .	35.000.000	9.400.000	30.000.000	10.000.000
Sulfate de cuivre . . . . .	13.000.000	6.900.000	20.000.000	12.000.000
Engrais chimiques . . . . .	99.000.000	5.900.000	82.000.000	6.600.000
Tartre brute . . . . .	2.400.000	3.400.000	2.500.000	3.500.000
Superphosphates . . . . .	6.700.000	3.300.000	6.100.000	3.300.000
Sels ammoniacaux bruts . . . . .	8.100.000	2.400.000	13.200.000	4.100.000



Le salpêtre provient surtout du Chili; les produits du goudron d'Allemagne, d'Angleterre et de Belgique; le sulfate de cuivre d'Angleterre; les engrais chimiques d'Allemagne, Grande-Bretagne; tartre brut de Portugal; les superphosphates de Belgique, Grande-Bretagne et Allemagne; les sels ammoniacaux bruts de Grande-Bretagne et de Belgique.

Produits	EXPORTATION			
	1901		1900	
	Poids (kilog.)	Valeurs (francs)	Poids (kilogr.)	Valeurs (francs)
Tartre brut.....	6.000.000	9.000.000	5.900.000	8.800.000
Glycérine.....	6.700.000	8.800.000	6.700.000	8.700.000
Tartre raffiné.....	3.800.000	6.800.000	3.200.000	6.000.000
Superphosphates..	95.000.000	5.700.000	72.000.000	4.300.000
Engrais chimiques	94.000.000	5.600.000	127.000.000	10.000.000
Matières tannantes végétales.....	28.000.000	5.600.000	26.000.000	5.200.000
Soude.....	44 000.000	4.200.000	42.000.000	3.800.000
Carbonate de potassium.....	8.800.000	3.500.000	7.900.000	3.200.000
Chlorure de chaux	13.000.000	3.000.000	12.000.000	2.800.000

Les principaux débouchés sont, pour le tartre brut : les Etats-Unis d'Amérique; la glycérine : les Etats-Unis, la Grande-Bretagne et l'Allemagne; le tartre raffiné : la Grande-Bretagne et l'Australie; les superphosphates : l'Espagne, la Grande-Bretagne, la Belgique, l'Italie et l'Allemagne; les engrais chimiques : l'Allemagne, la Belgique, l'Espagne et la Suisse; les matières tannantes végétales : la Grande-Bretagne, la Belgique, l'Allemagne et la Russie; la soude : la Belgique; le carbonate de potassium : la Belgique et la Grande-Bretagne; le chlorure de chaux : la Belgique, l'Italie, l'Espagne et la Grande-Bretagne.

#### Commerce extérieur de la Grande-Bretagne en produits chimiques.

	1902	1901	1900
	Liv. st.	Liv. st.	Liv. st.
Importation des pays étrangers et des colonies britanniques (produits chimiques, couleurs, matières tannantes).....	6.133.062	6.129.498	5.560.793
Exportation de la production britannique (produits chimiques, préparations chimiques et médicinales).....	9.586.728	8.955.514	9.262.519

**Incendie des usines du Niagara.** — La grande usine génératrice d'électricité des chutes du Niagara a été détruite par un incendie. Buffalo et les autres villes du voisinage se sont vues par ce fait privées d'éclairage; les tramways électriques ne marchent plus et plusieurs usines ont dû fermer.

**Nouvelle usine de carbure de calcium.** — La Compagnie universelle d'acétylène installe une

nouvelle usine de carbure de calcium aux Clavaux, dans la vallée de la Romanche, et compte dès l'automne prochain pouvoir en livrer.

**Industrie du carbure de calcium en Italie.** — Cette industrie se développe considérablement en Italie. En 1900, la production a atteint 2.800 tonnes, représentant 950.000 livres; en 1901, elle a atteint 9.600 tonnes d'une valeur de 2.880.000 livres.

Le prix a baissé de 339 l. 30 à 307 l. 30 les 4.000 kilos.

**Trust de l'aluminium.** — Un trust de l'aluminium vient d'être formé entre les cinq maisons intéressées : la Pittsburgh reduction Co d'Amérique, la Neuhausen de Suisse, la Société électrométallurgique de Froges, la Société Pechiney et la British de Londres.

**Affinage de la fonte au moyen du gaz à l'eau.** — Le ministère des finances de Hongrie a acheté à la Société par actions « Ferrum » un procédé breveté pour l'affinage de la fonte par le gaz à l'eau, au prix de 1.400.000 couronnes et lui a alloué une somme égale à titre d'indemnité pour l'installation d'une usine à Jolyon-Brezo, dont l'érection coûtera environ 2.000.000 de couronnes (1 couronne = environ 1 fr. 05).

**Production mondiale du cuivre.** — Le tableau suivant résume la production cuprifère du monde entier pendant les trois dernières années :

	1902	1901	1900
	Tonnes ang.	Tonnes ang.	Tonnes ang.
Etats-Unis .....	293.504	272.609	269.411
Espagne et Portugal.....	54.000	53.621	52.872
Mexique .....	40.000	24.000	22.050
Chili .....	33.000	30.000	25.700
Japon.....	27.500	27.475	27.840
Allemagne.....	22.000	21.720	20.410
Canada .....	19.000	16.869	8.446
Australie.....	17.500	18.375	12.500
Tasmanie.....	12.500	12.500	10.000
Pérou.....	9.000	9.520	8.220
Russie.....	8.000	8.000	8.000
Colonie du Cap.	6.500	6.400	6.720
Norvège.....	3.500	3.375	3.935
Autres pays.....	11.850	11.145	10.050
Total...	557.854	515.609	485.854



**Cours du plomb.** — Le prix du plomb a progressé depuis 6 semaines de plus de 1 £ sur le marché de Londres et est actuellement de 11 l. 1/2 la tonne. Le tableau suivant donne un aperçu des prix moyens de la tonne de plomb à Londres pendant les années précédentes :

Années	£	Sh.	Années	£	Sh.
1874 .....	20	0	1888 .....	13	48
1875 .....	22	10	1889 .....	13	1
1876 .....	21	13	1890 .....	13	8
1877 .....	20	11	1891 .....	12	9
1878 .....	16	14	1892 .....	10	5
1879 .....	14	5	1893 .....	9	18
1880 .....	16	6	1894 .....	9	11
1881 .....	14	19	1895 .....	10	12
1882 .....	14	7	1896 .....	11	6
1883 .....	12	18	1897 .....	12	8
1884 .....	11	2	1898 .....	13	2
1885 .....	11	10	1899 .....	15	1
1886 .....	13	4	1900 .....	17	5
1887 .....	12	17	1901 .....	12	17

La production et la consommation ont varié ainsi qu'il suit :

Années	Production (en milliers de tonnes)	Consomm. (en milliers de tonnes)	Années	Production (en milliers de tonnes)	Consomm. (en milliers de tonnes)
1890	539,4	566,6	1896	679,4	677
1891	598,8	617	1897	701	712
1892	629,2	631,3	1898	796,4	775
1893	627,1	635,1	1899	774,7	782
1894	621,8	630	1900	810	813
1895	638,6	660			

Sur la production mondiale, les Etats-Unis contribuent pour un quart et l'Espagne pour un cinquième.

**Minerais de chrome en Nouvelle-Calédonie.** — Les gisements de chrome de la Nouvelle-Calédonie paraissent prendre, au point de vue de leur importance, une situation prépondérante. Récemment, par fusion de deux sociétés déjà existantes, une nouvelle Société, « Le Chrome », s'est constituée au capital de 3.800.000 fr., possédant une superficie d'exploitation de 40.000 hectares des mines les plus riches. La teneur du minerai en oxyde de chrome atteint 50 à 58 0/0. Avant peu, une voie ferrée transportera le minerai à un des ports calédoniens et cette provenance est appelée à prendre une place prépondérante sur le marché.

**Production du mercure en Italie.** — Cinq exploitations de gisements mercuriels existent

actuellement en Toscane, comportant en tout 18 fours, permettant un traitement journalier de 196 tonnes de minerai. Le tableau suivant résume les rendements :

Années	Minerai traité (Tonnes)	Teneur moyenne en mercure	Prod. de merc. en tonnes
1893	14.950	1,9 0/0	273
1894	15.022	1,7	258
1895	10.504	1,9	199
1896	13.701	1,8	188
1897	20.659	0,94	192
1898	19.201	0,90	173
1899	29.322	0,70	205
1900	33.930	0,74	260
1901	35.000	0,77	271

Le cours du mercure a été en 1893 de 185 fr. les 100 kil. et s'est élevé en 1900 à 650 livres.

**Blanc de zinc.** — Les fabricants de blanc de zinc de Silésie ont élevé leurs prix de 2 marks (2 fr. 50) par 100 kil. pour la consommation intérieure et de 1 mark (1 fr. 25) pour l'exportation.

**Expériences comparatives de peintures au blanc de céruse et au blanc de zinc.** — Les résultats de ces essais, effectués à l'Institut Pasteur (annexe 62, rue d'Allemagne, Paris) par une commission d'hygiénistes et de délégués de la Chambre syndicale des entrepreneurs de peinture, sont résumés dans les conclusions suivantes :

- Facilité d'emploi égale dans les teintes et enduits à base de céruse et de zinc ;
- Pouvoir couvrant sensiblement le même ;
- Siccativité, a toujours été égale avec les teintes et enduits à base de céruse et de zinc ;
- Durée et résistance aux agents atmosphériques, seront appréciées par un examen annuel des échantillons exécutés, par les membres de la commission.

**Industrie des couleurs minérales et encres en Italie.** — Cette industrie a réalisé de notables progrès et l'importation a sensiblement baissé, notamment aux dépens de la France, tandis que celle d'Allemagne et d'Angleterre est restée sensiblement constante.

En 1901, il a été importé 755,4 tonnes de couleurs sans alcool et 19,8 tonnes à l'alcool, dont respectivement 119,2 tonnes et 11,1 tonnes d'Allemagne.

L'exportation a comporté, en 1901, 650 tonnes dont 510 tonnes sans alcool.



Les centres de production sont Milan et Turin.

Des progrès plus notables encore ont été réalisés dans la fabrication des encres d'imprimerie, et bien que l'exportation soit minime, néanmoins la production suffit à la consommation. L'importation de ce produit est minime et n'a été en 1901 que de 100,3 tonnes, dont 86,6 d'Allemagne. Cette fabrication a pour centre Milan et Bologne.

Par contre, la fabrication des encres ordinaires est moins développée et l'importation en 1901 a été de 190,3 tonnes, dont 108,2 de France et 14,3 d'Allemagne.

**Sables monazites au Brésil.** — La concession accordée par le gouvernement fédéral à une maison allemande, en vue d'exploitations des sables monazites sur les rives de l'Etat de l'Espirito Santo, a été suspendue par suite du manquement de la part du concessionnaire à certaines clauses du contrat. Sous peu, cette concession sera mise en adjudication. Il y a encore quelques contrats avec le gouvernement de l'Espirito pour l'exploitation de ces sables, mais ils ne sont que de peu d'importance.

**Grande industrie en France.** — Le syndicat de l'acide sulfurique a baissé les prix de 8 fr. 50 à 6 fr. les 100 kg. à 66° ; le cours du sel de Glauber a baissé de 5 fr. 75 à 4 fr. 25. Celui de l'acide chlorhydrique et de la soude n'a pas varié. La dissolution du syndicat du chlorure de chaux a déterminé une baisse du prix. L'acide oxalique se maintient, bien que les fabricants français n'appartiennent à aucun syndicat, et son prix actuel est de 75 fr. les 100 kil. et celui du sel d'oseille de 100 fr.

**L'industrie de l'acide sulfurique en Russie.** — La fabrication de l'acide sulfurique fumant, par le procédé de contact, prend de plus en plus d'extension en Russie. Une fabrique de Varsovie exploiterait ce procédé depuis l'automne 1901.

Prochainement, sera terminée une installation similaire à Saint-Petersbourg, stimulée par la concurrence que fait l'usine de Varsovie aux usines de Saint-Petersbourg fonctionnant d'après les anciens procédés et cela malgré le prix de transport assez élevé, 20 copeks (0 fr. 52) par poud (16 kg. 381).

Au printemps prochain, la Société Nobel de Bakou aura achevé l'installation du procédé de contact, dont les débouchés sont assurés dans les teintureries et raffineries de Bakou. L'acide sulfurique, affranchi ainsi des frais de transport, donnera lieu à la fabrication de nombreux produits dérivés des matières

premières existant dans la région et subissant la transformation dans les gouvernements du centre.

#### Consommation du gaz à Paris.

Années	Mètres cubes
1888 .....	282.583.729
1889 .....	296.988.252
1890 .....	290.034.325
1891 .....	292.367.244
1892 .....	292.252.423
1893 .....	287.093.841
1894 .....	284.135.322
1895 .....	290.214.592
1896 .....	298.725.167
1897 .....	298.148.279
1898 .....	296.650.820
1899 .....	303.125.803
1900 .....	326.243.306
1901 .....	315.532.959

**Conséquences de la prohibition de l'exportation de l'acide phénique.** — Le gouvernement anglais ayant interdit, en janvier 1900, l'exportation de l'acide phénique, toute l'industrie de l'acide salicylique s'est trouvée atteinte, et c'est grâce aux efforts de l'industrie allemande, provoqués par cette crise, que le problème de la synthèse du phénol, en partant du benzol, fut résolu et que fut affranchie l'industrie des prétentions britanniques.

**Convention sucrière de Bruxelles.** — Par promulgation en date du 1<sup>er</sup> février, l'Autriche-Hongrie a adhéré à la convention de Bruxelles.

L'Italie vient également d'adhérer à la convention de Bruxelles. Une nouvelle loi interdit en Italie l'extraction du sucre des mélasses.

**L'industrie sucrière en Allemagne.** — La statistique officielle relève en Allemagne, pour l'année 1901-1902, 395 sucreries, 46 raffineries et 6 usines à mélasses. La production totale, évaluée en sucre brut, a été de 2.302.246 tonnes contre 1.979.118 tonnes en 1900-1901.

Il a été traité 16.012.867 tonnes de betteraves en 65.312 journées de travail de 12 heures. La culture de ces betteraves s'est étendue sur une superficie de 478.749 hectares. Les 395 sucreries en fonctionnement possédaient 5.789 machines à vapeur d'une puissance totale de 134.567 chevaux et le jus était exclusivement obtenu par diffusion.



L'importation a été de 1.266,8 tonnes de sucres raffinés, 511,9 tonnes de sucres bruts, 95,9 tonnes de sirop et mélasses imposables.

L'exportation a été, sous le bénéfice de la prime d'exportation, de 517.049,6 tonnes de sucres bruts; de 599.634,5 tonnes de sucres candis et autres; 27.633,9 tonnes de sucres solides divers; 225,2 tonnes de sucre non primé et 3.068,2 tonnes de mélasses et sirops.

×

**Industrie de l'albumine à Vilayet-Beirut (Turquie)** — L'industrie du blanc d'œuf (albumine) et du jaune d'œuf a pris à Vilayet-Beirut un développement considérable. Comme matière première, c'est les œufs de poules qui sont utilisés. Les produits sont exportés en Europe, plus spécialement en France où ils sont utilisés en tannerie dans l'industrie chimique et dans celle des produits alimentaires. L'albumine est emballée à l'état sec dans des caisses, après addition préalable de 1 0/0 d'acide borique comme agent de conservation. Les jaunes d'œufs sont expédiés en fûts, sous forme liquide, avec une teneur de 85 0/0 de jaunes, 12 0/0 d'eau et 1 0/0 d'acide borique.

L'expérience a prouvé que cette industrie n'est lucrative que lorsque les cours des œufs à l'étranger sont élevés.

×

#### **Industrie de la caséine en France.** —

Cette industrie est jeune en France; la première installation date de 1897 et aujourd'hui il y a déjà six usines qui produisent de la caséine: deux dans le département du Nord, deux dans celui de la Haute-Saône et deux dans celui de Seine-et-Oise. De nouvelles entreprises dans cette branche sont à l'état de projet.

La production annuelle est actuellement de 400.000 kilos environ. La caséine trouve des applications dans différentes industries: les apprêts, la teinture, l'impression, vernis, couleurs, colles, papeterie, imitation d'ivoire, de corne, d'écume, des hydrofuges, comme clarifiant des vins, bière et enfin comme aliment sous forme de pain à la caséine.

Cette nouvelle industrie a eu à soutenir un choc sensible dû à la baisse notable du prix de la caséine. En deux ans, il est descendu de 130 fr. à 90 fr. les 100 kil. pour les meilleures sortes et 120 fr. à 80 fr. pour les produits inférieurs.

La cause de cette baisse est à attribuer à l'Amérique, où les prix du lait ont baissé jusqu'à 0,03-0,04 fr. le litre, tandis qu'en France le prix du lait est encore de 0,15-0,15 fr. en hiver et 0,08 à 0,09 fr. par

litre en été. La consommation actuelle en caséine de la France est de 600.000 kil. environ; l'importation est donc de 200.000 kil. environ.

La production de la France en lait est annuellement de 84.500.000 hectol., dont 60 à 65 0/0 servent à l'alimentation et à la fabrication des fromages. Pour la protection de cette nouvelle industrie, suivant l'exemple d'Amérique qui a frappé la caséine d'un droit de douane de 25 0/0 *ad valorem*, une loi a été proposée au parlement, frappant d'un droit de douane de 25 fr. les 100 kg. au tarif minimum et 40 fr. au tarif général la caséine et toute préparation à base de ce produit, combiné à un alcali ou libre, liquide ou solide.

×

**Colles et gélatines.** — La Chambre syndicale française des colles et gélatines fait des efforts pour qu'un droit de douane frappe les produits étrangers actuellement admis en franchise. Les intéressés font valoir le préjudice que leur fait la concurrence et les droits protecteurs dont ces produits bénéficient à l'étranger. La production française atteindrait 25.000 tonnes d'une valeur de 30.000.000 de francs.

×

#### **Taxe de raffinage du pétrole en France.**

— La Chambre des députés vient de voter un droit de raffinage de 1 fr. 25 par 100 kil. de pétrole brut.

×

#### **Industrie pétrolifère en Autriche.** —

Par suite de la découverte de gisements pétrolifères importants, la production des dix dernières années a été triple des dix années précédentes, soit environ 150.000 tonnes.

×

#### **Essence de pétrole roumain.** —

La Steaua Romana a engagé des pourparlers avec divers producteurs en vue d'amener une entente permettant d'assurer des débouchés à l'essence roumaine. Récemment, malgré les prix élevés atteints en Allemagne pour les essences de pétrole, il n'a pas été possible d'obtenir un prix acceptable pour l'essence roumaine, à cause de la concurrence entre les producteurs.

×

#### **Industrie pétrolifère au Japon.** —

L'International Petroleum Company du Japon étend considérablement ses exploitations. Plus de 5.000 tonnes d'appareils de forage ont été récemment dirigées à Kuroisawa, dont 3.000 tonnes seront dirigées à Navetsu, à l'embouchure de Sekigawa. Dès l'installation, de nouveaux forages seront entrepris.

×



**Consommation annuelle du pétrole dans les différents pays (1901).**

Noms du pays	Pétrole américain (gallons) (1)	Pétrole russe (pounds) (2)
France.....	123.483.144	6.270.686
Autriche-Hongrie... (Pétrole de Galicie, 435.000 t.).	»	1.174.886
Angleterre.....	206.108.737	18.895.120
Allemagne.....	154.475.556	6.529.343
Belgique.....	45.607.923	1.026.591
Hollande.....	131.963.679	4.363.282
Italie.....	23.468.320	1.576.615
Turquie et Grèce...	»	5.427.272
Espagne.....	10.229.755	9.378
Danemark.....	17.066.427	»
Portugal.....	4.317.989	107.866
Suède et Norvège...	29.809.142	»
Russie.....	»	157.623.000
Etats-Unis.....	2.069.984.304	»
Mexique.....	9.081.430	»
Amérique anglaise..	13.087.191	»
Amérique du Sud..	16.392.004	»
Chine.....	»	2.048.428
Indes anglaises.....	10.712.570	5.121.637

×

**Asphalte en Californie.** — C'est en Californie que se trouvent les gisements d'asphalte les plus importants des États-Unis et sa réputation s'étend dans tout l'Est où il a à lutter comme prix et comme qualité avec l'asphalte de Trinidad.

L'exportation en 1902 est estimée à 26.000 tonnes, chiffre le plus élevé depuis 1887, année où il n'a atteint que 4.600 tonnes.

La production s'est graduellement développée et a atteint en 1895, 25.525 tonnes; en 1896, 20.914 tonnes; en 1897, 22.697 tonnes; en 1898, 25.690 tonnes; puis a baissé en 1899 à 15.060 tonnes et en 1900 à 12.575 tonnes, remontant en 1901 à 21.364 tonnes.

La production de 1901 se décompose en 9 324 tonnes provenant des mines d'asphalte et 12.043 tonnes des raffineries d'huile. On ne possède pas encore de détails sur la production de 1902, mais certainement la provenance des raffineries sera notablement plus importante.

Les puits superficiels au Sud de Sunset en contiennent jusqu'à 80 0/0 d'asphalte liquide; la teneur

(1) 1 gallon = 4 litres 543.

(2) 1 pound = 46 kil. 381.

du champ oléifère de Kern est de 45 à 50 0/0 et celle des huiles de Coalinga de 25 0/0.

L'asphalte californien raffiné donne d'excellents produits pour le pavage et son marché s'étend de plus en plus.

N. CH.

**LES PROGRÈS DE LA SIDÉRURGIE ET LEURS CAUSES**

Longtemps la sidérurgie ne fut qu'un ensemble de données empiriques que n'étayait aucun fait précis; la composition de l'acier, ses températures de trempe, de recuit, n'étaient que vaguement définies; il s'ensuivait dans l'élaboration du métal une hésitation bien compréhensible et aggravée encore par ce fait qu'il n'existait aucun moyen rapide de voir si un tel métal pourrait satisfaire à l'usage auquel on le destinait.

Chercher les raisons de ces procédés empiriques, les motifs ignorés des tours de mains en usage, les expliquer, les coordonner, les développer en prenant ce qu'ils ont de bon, rejetant ce qu'ils ont d'inutile, telle est la besogne à laquelle, depuis une vingtaine d'années, se sont attelés nombre de chercheurs et le succès a couronné leurs efforts; aujourd'hui les propriétés si complexes des aciers sont connues, on a sur elles des idées précises et si quelques points du problème sont encore discutés, il est possible que, bientôt, grâce aux connaissances acquises, grâce aussi à des méthodes d'investigation pratiques on soit fixé à leur égard et qu'il surgisse de nouvelles questions dont la résolution constituera de nouveaux progrès.

Les recherches entreprises de tous côtés à la fois, sur les propriétés des aciers eurent sur l'industrie sidérurgique une telle répercussion qu'il est indispensable de les connaître et d'avoir une idée nette du point où le problème est arrivé aujourd'hui.

**Points critiques.** — Dans une publication remontant à 1888, M. Osmond signalait l'existence de points critiques dans les courbes de refroidissement ou d'échauffement des aciers et des fontes, ces courbes étaient établies en portant en abscisses les températures du métal étudié et en ordonnées, les temps qu'il mettait à se refroidir ou à s'échauffer d'un certain nombre de degrés 10 par exemple, il remarqua des arrêts dans la baisse ou la hausse du pyromètre ce sont les températures auxquelles se produisent ces arrêts qui correspondent évidemment à des transformations moléculaires, qu'il nomma points critiques



## Position des points critiques au refroidissement

Echantillons	Ar <sub>3</sub>			Ar <sub>2</sub>			Ar <sub>1</sub>		
	Début	Maximum	Fin	Début	Maximum	Fin	Début	Maximum	Fin
Acier à 0,02 c.....	—	855°	—	760°	740-720	700°	—	manque	—
— 0,14 c.....	840°	855-815	800	750°	730-720	700°	655	650-640	635
— 0,45 c.....	—	—	—	715°	695-685	confondus	—	650	630
— 1,24 c.....	—	—	—	—	—	—	700	675	650

enfin il remarqua que ces points critiques variaient avec la composition du métal ainsi que le prouve le tableau ci-dessus (1) :

Ces points critiques sont désignés par les lettres A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, (au refroidissement Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, à l'échauffement Ac<sub>1</sub>, Ac<sub>2</sub>, Ac<sub>3</sub>) ; A<sub>1</sub> correspond à la *récalescence* de Barrett c'est-à-dire à la transformation du carbone de trempe en carbone de recuit ; les autres points ne peuvent être attribués qu'à des transformations allotropiques du fer ; on voit par le simple examen du tableau que le fer doux à 0,02 0/0 de carbone ne possède que les points A<sub>3</sub> et A<sub>2</sub> le premier est accentué, le second est très peu net et s'étend sur une échelle de température assez grande (700-760) ; puis à mesure que le carbone croît, ces deux points s'abaissent et se rapprochent ; à 0,14 de C, A<sub>1</sub> apparaît ; à 0,45 de C, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> sont confondus, A<sub>1</sub> s'accroît ; enfin à 1,24 de c, les deux points A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> baissant toujours sont confondus avec le point de *récalescence*.

L'explication que donne M. Osmond de ces phénomènes est la suivante : le fer pourrait se présenter sous au moins trois états allotropiques différents, tous trois cristallisés dans le système cubique.

L'état  $\alpha$  stable jusqu'à 740° environ, doux et malléable.

L'état  $\beta$  stable entre 740 et 850° non magnétique, dur et cassant.

L'état  $\gamma$  stable au-dessus de 850° non magnétique et pouvant dissoudre le carbone qui est insoluble dans les variétés  $\alpha$  et  $\beta$ .

Selon Osmond les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  seraient isomorphes et présenteraient des propriétés très voisines, le point critique A<sub>3</sub> indiquant la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  est très peu net dans la courbe de refroidissement au contraire le fer  $\gamma$  en diffère beaucoup (2) et le point A<sub>2</sub> est très accentué. Signalons enfin que les travaux de M. Curie et du docteur Ball rendent vraisemblable l'existence d'une variété  $\delta$  stable au-dessus de 1300°.

L'existence de ces points critiques a été mise en

(1) Osmond. *Bulletin de la Société d'encouragement*.

(2) Selon M. Le Chatelier le fer  $\gamma$  ne serait pas cubique comme les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  mais rhomboïdal.

évidence par d'autres recherches, parmi lesquelles celles de M<sup>me</sup> Sklodowska Curie, sur le magnétisme, les travaux de M. Le Chatelier sur la variation de la résistance électrique, et ceux de M. Pionchon sur les chaleurs spécifiques.

Entre autres choses M<sup>me</sup> Curie a déterminé la température à laquelle l'acier perdait son magnétisme ; voici la méthode employée : dans un tube réfractaire placé parallèlement au champ terrestre et chauffé par une spirale de fil de platine on mettait l'échantillon à étudier ; près de ce four était une petite aiguille aimantée qui, sous l'influence du magnétisme du barreau d'acier, se dirigeait vers lui ; lorsque la température à laquelle l'échantillon perdait son magnétisme était atteinte, l'aiguille aimantée redevenait parallèle au champ terrestre, venait-on à laisser le four se refroidir, au moment où le magnétisme réapparaissait, l'aiguille de nouveau se plaçait perpendiculairement. Les températures de transformation magnétique ont été ainsi déterminées à l'échauffement et au refroidissement, elles baissent quand le carbone augmente, le point à l'échauffement est toujours un peu plus élevé que celui au refroidissement, il y a hystérésis, enfin M<sup>me</sup> Curie a montré qu'il était nécessaire de chauffer l'acier au-dessus de ce point pour que, par refroidissement brusque, il prenne la trempe ; cette température correspond au point A<sub>2</sub> de M. Osmond (peu net par la méthode calorifique) c'est-à-dire à la transformation de la variété  $\alpha$  magnétique en la variété  $\beta$  qui ne l'est pas ou inversement.

Des expériences qui précèdent, aussi bien calorifiques que magnétiques, on pourrait superficiellement conclure que le cycle des transformations du fer n'est pas réversible, c'est-à-dire que la position des points critiques d'un même métal varie avec la suite des traitements qu'il a subis, mais il est plus rationnel de penser que les différences observées à l'échauffement et au refroidissement ne sont dues qu'à un retard du phénomène ; pour éclaircir cette question M. Le Chatelier a étudié la variation de la résistance des aciers, les mesures étaient faites à température constante, aucun retard n'était donc à craindre, il a reconnu ainsi : 1° que la réversibilité



était à peu près parfaite ; 2° que la transformation de 850° est très nettement accusée par la méthode électrique, tandis que la récalescence l'est à peine ; 3° que le carbone augmente considérablement la résistance électrique (elle est double pour un acier à 1,6 0/0 de C de celle du fer doux) enfin il a déterminé l'influence des éléments étrangers, nous reviendrons sur cette question.

*Théorie des solutions solides.* — Les diverses études que nous venons de citer ont prouvé d'une façon indiscutable l'existence de trois variétés allotropiques du fer, la question se pose maintenant de connaître les rapports qui unissent le carbone au fer dans les aciers suivant leur proportion mutuelle et la température d'observation.

Pour cela il est nécessaire de savoir ce qu'est un « mélange eutectique ».

Considérons une solution de NaCl dans l'eau et refroidissons la au dessous de 0°. il va, suivant la concentration se déposer soit du sel, soit de la glace, jusqu'à ce que la partie liquide restante ayant atteint une certaine composition la glace et le sel se déposent ensemble, ce dépôt, ce cryohydrate comme l'appelle Guthrie, renferme une proportion de glace et de sel indépendante de la concentration primitive de la solution, sa température de solidification dite cryohydratique est également fixe. Il ne faut pas conclure de là que c'est un composé défini ; si on l'examine au microscope, on voit qu'il est formé de cristaux enchevêtrés, c'est donc un mélange hétérogène. Des phénomènes semblables se produisent

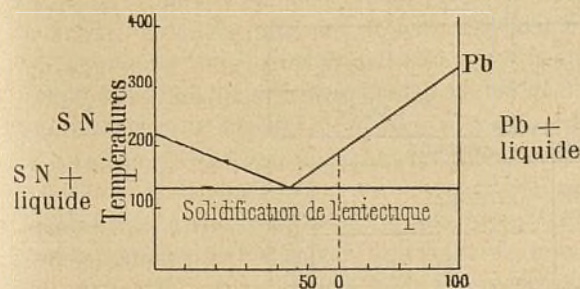


Fig. 1

dans les sels fondus et dans les alliages ; si un alliage est soumis au refroidissement il ne se solidifie pas entièrement à température constante comme le fait un corps isolé ou un composé défini, la solidification commence à une certaine température, puis ne continue qu'au fur et à mesure que la température s'abaisse pour ne devenir complète qu'à une température bien déterminée et indépendante de la composition primitive de l'alliage.

Considérons par exemple un alliage de deux métaux ne donnant pas de combinaisons, la courbe de fusibilité se composera de deux branches partant chacune du point de fusion d'un des métaux purs et se coupant en un certain point ; aux températures inférieures à ce point il ne peut exister aucun mélange liquide des deux corps, ceux-ci se déposent alors dans la proportion même où ils existent, la composition du mélange n'est donc pas modifiée et par suite il se solidifie à température constante, un tel mélange est dit *mélange eutectique*, il est analogue aux cryohydrates de Guthrie et pas plus qu'eux ne doit être considéré malgré la fixité de sa composition et de sa température de solidification comme un composé défini.

Pour le cas du Sn-Pb représenté sur la courbe, l'eutectique correspond à peu près à 44 0/0 de Sn ; supposons un alliage à 60 0/0 de Pb, fondu et en train de se solidifier, il va déposer du Pb, sa température de solidification s'abaissera et quand la teneur en Sn atteindra 44 0/0 l'eutectique se déposera ; seul l'alliage eutectique à 44 0/0 Sn aura une température de solidification constante.

M. Le Chatelier en 1897 émettait cette idée que les alliages de fer et de carbone se comportent comme des *solutions solides* capables de laisser déposer pendant le refroidissement ainsi que le font les solutions liquides des corps simples ou composés ou les deux à la fois ; grâce à cette conception fondamentale on peut se faire une idée claire des formes que prend le carbone dans les aciers,

Si nous déterminons ainsi que l'a fait Robert-Austen, les points de solidification commençante des fontes et des aciers nous obtenons deux branches de courbes, l'une part de 1600° fusion du fer et descend à mesure que la teneur en carbone croît pour atteindre le minimum de 1130° à une teneur de 4,3 0/0 de C, l'autre correspondant à des teneurs en carbone supérieures à 4,3 0/0 remonte à partir de ce point lorsque la quantité de C croît ; on en conclut que la fonte correspondant à ce point de fusion minimum est un *mélange eutectique fer-carbone* et qu'un tel métal se solidifierait à une température fixe de 1130°.

Examinons ce qui se passe pendant le refroidissement d'un métal contenant moins de 4,3 0/0 de C, la partie qui se solidifie d'abord a une constitution bien connue ce n'est pas du fer pur, mais une *solution solide* de carbone dans le fer  $\gamma$ , ce que l'on nomme les *cristaux mixtes* ; le liquide restant s'enrichira en carbone au fur et à mesure de cette cristal-



lisation, ici deux cas sont à considérer : ou bien la quantité de carbone primitive est telle qu'il puisse rester en solution solide dans le fer  $\gamma$  et alors la solidification commencée s'achèvera progressivement et sans arrêt ; ou cette quantité sera trop considérable, il en résultera que le liquide mère s'enrichis-

sant en carbone par suite du dépôt des cristaux mixtes parviendra à la teneur de 4,3 0/0 c'est-à-dire à la composition de l'eutectique (fer-graphite) et qu'à 1130° la solidification brusque de ce mélange terminera le phénomène.

Le premier cas correspond aux aciers (au-dessous

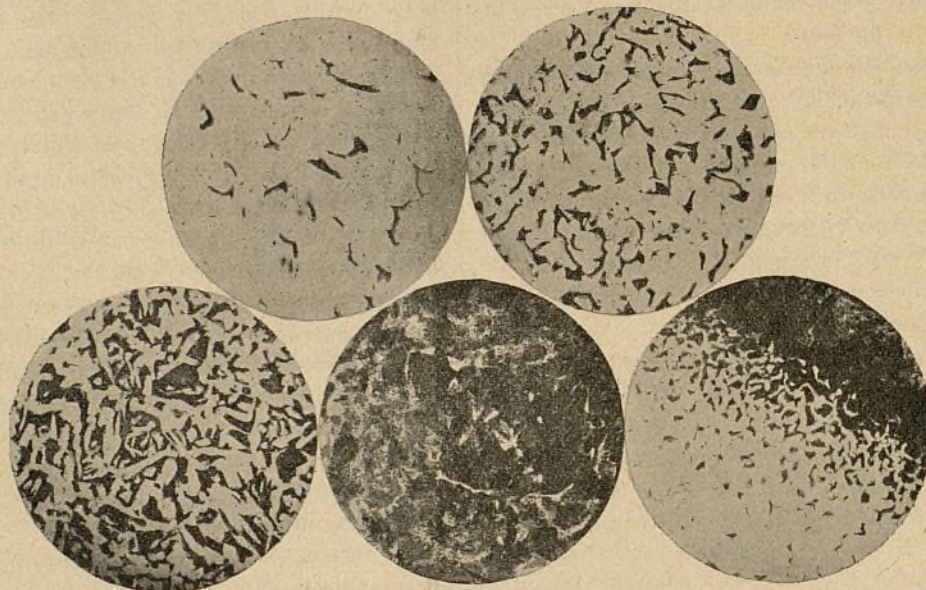


Fig. 2

LÉGENDE. — Acier à 0,06 C 0/0 (fig. 1). — Acier à 0,250 C 0/0 (fig. 2). — Acier à 0,650 C 0/0 (fig. 3). — Acier à 0,850 C 0/0. — Perlite pure (fig. 4). — Acier cémenté (fig. 5).

de 2 0/0 de C) qui n'ont qu'un point de solidification ; le deuxième correspond aux fontes qui se solidifient en deux fois ; ces faits étaient connus depuis long-

temps, la nouvelle théorie en donne l'explication.

Soumise au refroidissement une fonte renfermant plus de 4,3 0/0 de C, déposera d'abord du graphite,

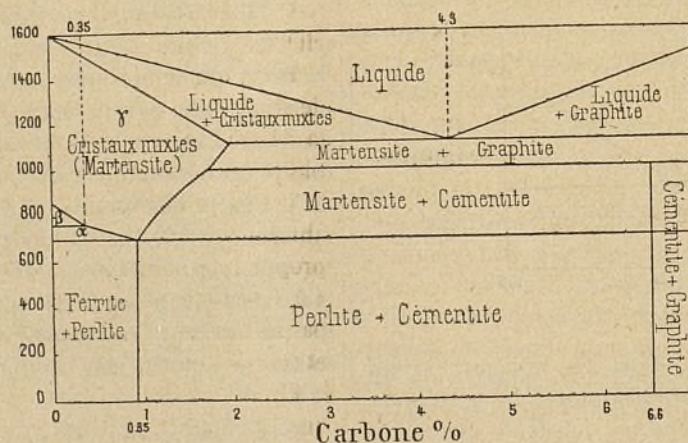


Fig. 3

le liquide restant s'enrichira en fer et à 1130° aura lieu encore la solidification de l'eutectique.

Au-dessous de cette température minima et quelle que soit la constitution primitive du métal, toute la

masse est solide, si le refroidissement continue il est rationnel de penser que la solubilité du carbone diminue, il se déposera par suite de sa solution solide, c'est là l'origine de cette variété de carbone



appelée graphite invisible par Forquignon, carbone graphitique de recuit par Ledebur.

Continuons toujours le refroidissement, nous arriverons à une température à laquelle le carbure de fer  $\text{Fe}^3\text{C}$  peut exister (ce carbure, ou cémentite est en effet dissocié au-dessus de  $1000^\circ$  environ), sa teneur en C est de 6,6 0/0 ; pour toutes les fontes au-dessous de cette teneur il ne pourra se former qu'aux dépens des cristaux mixtes qui s'enrichiront en fer, enfin la température baissant toujours, vers  $700^\circ$  (récalescence) les cristaux mixtes cesseront d'exister il se produira une liquation simultanée de ferrite (fer pur) et de cémentite (carbure de fer) sous forme de très fines lamelles alternées constituant la perlite. Cette perlite est donc un mélange eutectique ferrite cémentite elle correspond à environ 0,85 0/0 de C, les aciers au-dessous de cette teneur sont constitués de perlite et de fer, ceux au-dessus de perlite et de carbure ; au dessous de  $700^\circ$  le carbone est toujours à l'état de carbure, soit perlite, soit cémentite indépendante, il n'entre en solution solide et ne se répartit uniformément dans toute la masse qu'au-dessus de  $700^\circ$  c'est donc la température minima à laquelle il faudrait chauffer un acier pour qu'il prenne la trempe.

Les faits que nous venons de relater sont résumés dans un diagramme établi par M. Roozeboom d'après les résultats obtenus par les divers expérimentateurs qui se sont attachés à l'étude des produits sidérurgiques, plusieurs des courbes de ce diagramme cependant n'ont pas pu être déterminées directement et ne reposent que sur des données théoriques, aussi est-il discuté, sur certains points ; malgré cela il représente assez fidèlement l'état actuel de nos connaissances sur ce sujet.

*La métallographie microscopique.* — Si pendant ces dernières années, on a pu éclaircir le problème si complexe de la nature de l'acier, on en est redevable pour une grande partie, pour la plus grande même, à la métallographie, c'est-à-dire à l'examen microscopique des surfaces métalliques, préalablement polies et attaquées par des réactifs appropriés. Je n'insisterai pas sur le mode opératoire et ne ferai que citer les divers constituants des aciers, renvoyant pour plus de détails aux articles publiés sur cette question par M. Cartaud dans la *Revue de Physique et de Chimie*.

On peut discerner dans les aciers 7 constituants :

- 1° La ferrite ou fer pur ;
- 2° La cémentite ou carbure de fer  $\text{Fe}^3\text{C}$  ;
- 3° La perlite, mélange entérique ferrite-cémentite ;

4° La martensite, caractéristique des aciers trempés ; très dure.

5° L'austenite obtenue par une trempe exagérée, constituant mou.

6° La sorbite ressemblant beaucoup à la perlite.

7° La troostite obtenue en trempant le métal pendant sa période de transformation.

Aux méthodes employées par M. Osmond pour ces études métallographiques sont venues s'en ajouter d'autres, des réactifs nouveaux ont été découverts, il est bon de les passer en revue.

Le meilleur de tous est jusqu'ici l'acide picrique en solution aqueuse, ou mieux en solution alcoolique à 5 0/0 : la ferrite, la cémentite ne sont pas colorées et sont différenciées nettement de la perlite.

Le picrate de soude à l'ébullition colore la cémentite sans toucher à la ferrite ni à la perlite, ce qui est souvent utile, par exemple lorsqu'il s'agit de reconnaître si un acier est composé de ferrite et de perlite, ou bien de cémentite et de perlite, c'est-à-dire si sa teneur en carbone est inférieure ou supérieure à 0,85 0/0, dans ce cas l'acide picrique ne donnerait pas le renseignement cherché, la ferrite et la cémentite restant toutes deux incolores.

Tout dernièrement M. Le Chatelier a proposé l'emploi d'un nouveau réactif, le picrate de naphthaline, qui donnerait de meilleurs résultats encore et ne jaunirait pas la peau.

D'autres corps pourraient être employés aussi mais avec moins de succès ; ce sont :

1° Le tartrate acide de potassium qui colore la ferrite ;

2° Un mélange obtenu par l'union à volumes égaux de soude à 50 0/0 et de nitrate de plomb à 10 0/0, la cémentite est très vivement attaquée, les phosphures et les siliciures le sont aussi ;

3° Une solution de 10 0/0 d'HCl gazeux dans l'alcool absolu additionnée de chlorure cuivrique dans les proportions suivantes : 5 0/0 pour les aciers recuits, 1 0/0 seulement pour les aciers trempés : ne colore pas la ferrite ni la cémentite, un peu la martensite et très nettement la sorbite et la troostite.

Enfin au sujet des réactifs on peut faire la remarque suivante : certains d'eux, l'iode par exemple en solution dans l'alcool aqueux, peuvent communiquer à la ferrite une coloration susceptible d'induire en erreur, si l'on emploie au contraire l'alcool absolu, la ferrite est toujours assez blanche pour qu'on ne puisse éprouver la moindre difficulté à la reconnaître.

Le plus souvent l'attaque de la surface polie se fait



directement en mouillant l'échantillon avec le réactif, le lavant et le séchant; un autre mode opératoire consiste à effectuer l'attaque, sous l'influence d'un courant, par une solution qui seule n'aurait aucune action, telles que NaCl, KCl,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AzH}_3$ , etc., les courants employés sont de l'ordre des centièmes d'ampères; par cette méthode il est possible en variant les temps d'action et les intensités du courant de régulariser l'attaque, de l'arrêter au moment favorable et d'obtenir ainsi des surfaces d'une homogénéité parfaite.

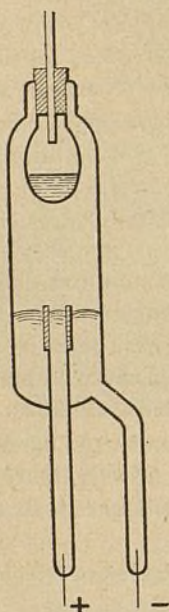


Fig. 4.

Un autre progrès est réalisé, dans l'éclairage des échantillons par la lampe à mercure de M. Le Chatelier: l'arc jaillit dans le vide entre 2 pôles de mercure, le tube central protégé par un revêtement réfractaire constitue le +; l'espace supérieur est très volumineux pour augmenter la surface rayonnante et diminuer l'échauffement de la lampe; dans un modèle plus récent, on a ménagé à la partie supérieure une ampoule pouvant être surmontée d'un réfrigérant. Les radiations émises sont les suivantes:

2 raies jaunes	0,577 et 0,579
1 raie verte	0,557
1 raie indigo	0,436

Plusieurs raies violettes et ultra-violettes.

Il est possible avec des cuves contenant des solutions appropriées d'isoler à volonté telle ou telle raie, la verte favorable à la vue, ou la raie indigo pour la photographie; par exemple du bichromate de potasse arrête les radiations indigo, violette et

ultra-violette; du chlorure de didyme arrête les jaunes; du sulfate de quinine arrête seulement les violettes et ultra-violettes, etc.; cette lampe permet de réduire considérablement la durée de pose et donne des photographies de très grande netteté.

La métallographie microscopique n'est pas uniquement destinée à reconnaître les constituants d'un alliage, elle est susceptible d'applications industrielles ainsi que le prouve son emploi dans la surveillance de la fabrication des rails; elle peut aussi donner des renseignements analytiques, c'est ainsi qu'il est facile de reconnaître la classe d'un acier par la seule évaluation de la quantité de perlite qu'il renferme, un œil tant soit peu exercé discernera sans aucune hésitation, un acier doux d'un demi-dur ou d'un dur ce qui est suffisant dans la plupart des cas.

Telles sont, brièvement résumées, les idées admises actuellement sur la constitution des aciers au carbone; elles permettent de comprendre facilement l'influence des éléments étrangers, soit impuretés provenant de la fabrication, soit produits ajoutés intentionnellement dans le but de donner au métal certaines propriétés mécaniques, c'est du reste sur les aciers spéciaux ainsi obtenus, que porte tout l'effort actuel; ils feront l'objet d'un prochain article.

H. BRACONNIER.  
Licencié ès sciences.

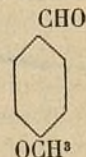
## La fabrication des parfums synthétiques et artificiels

Par J. DESALME (Suite).

### Aubépine — Héliotropine — Vanilline

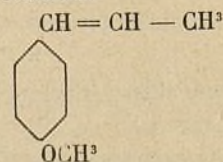
AUBÉPINE (Aldéhyde anisique)

L'Aubépine artificielle est constituée par l'aldéhyde anisique dont la formule de constitution est:



ou paraméthoxybenzaldéhyde.

On l'obtient par l'oxydation d'un composé existant dans la nature: l'Anéthol.

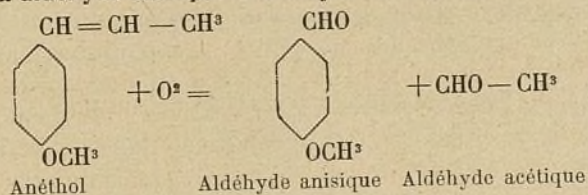


ou paraméthoxypropénylbenzène.



Ce corps existe en grandes quantités dans l'essence d'anis d'où on le retire tout simplement par cristallisation provoquée au moyen d'un abaissement de température.

Une oxydation ménagée transforme ce composé en aldéhyde anisique et aldéhyde acétique.



Bien qu'on ait préconisé l'emploi de l'acide azotique étendu pour cette opération, l'oxydation qui donne les meilleurs résultats se fait au moyen du mélange chromique de la façon suivante :

On prépare un mélange de 2 parties de bichromate de potasse, 2 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé et 6 parties d'eau, que l'on fait couler peu à peu dans 1 partie d'anéthol émulsionné dans 3 parties d'eau, en maintenant la température vers + 15° par refroidissement extérieur du vase dans lequel on opère.

L'addition finie, la réaction est terminée en chauffant au bain-marie jusqu'à ce que le liquide soit devenu vert.

La couche huileuse d'aldéhyde est décantée, puis on la purifie, d'abord en l'entraînant par un courant de vapeur d'eau, puis en la soumettant à l'action du bisulfite de soude à 30° Bé qui forme avec elle une combinaison cristallisée que l'on essore et lave avec de l'alcool jusqu'à ce qu'il passe complètement blanc.

L'aldéhyde est mise en liberté en chauffant cette combinaison avec une solution de carbonate de soude dans l'eau.

L'aldéhyde anisique ainsi obtenue est un liquide blanc bouillant à 253°.

On rencontre parfois dans le commerce un produit dénommé *aubépine cristallisée* qui n'est autre que la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde anisique.

L'aubépine peut être également obtenue en méthy-lant l'aldéhyde paroxybenzoïque obtenue dans la préparation de l'aldéhyde salicylique (1).

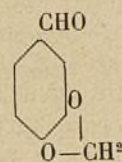
Pour cela, on chauffe cette dernière en solution alcoolique, avec les quantités théoriquement nécessaires de potasse et d'iode de méthyle.

Enfin l'oxydation de l'anéthol en aldéhyde anisique peut être réalisée par l'ozone, en milieu acétique, vers la température de + 50° (Otto et Verley. — D. R. P. 97.620).

(1) Voir *Revue de Chimie industrielle*, 1902, p. 109.

### HÉLIOTROPINE (Pipéronal)

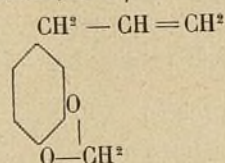
L'*Héliotropine* est constituée par le *pipéronal* dont la formule de constitution est :



ou méthylènedioxybenzaldéhyde.

Quelquefois on vend sous le nom d'héliotropine un mélange de vanilline et de coumarine.

Le pipéronal est obtenu au moyen d'un composé existant dans la nature, le *safrol* :

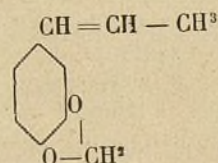


ou méthylènedioxyallylbenzène.

Ce corps est contenu abondamment dans l'essence de *sassafras* ; mais on le retire surtout des portions légères de l'essence de camphre, par distillation fractionnée. Il bout à 232-233°.

L'oxydation de ce produit, faite d'une façon analogue à celle de l'anéthol, fournit bien du pipéronal, mais en très petite quantité.

Pour obtenir un rendement satisfaisant on est obligé de transformer le safrol en un isomère, l'*isosafrol*



méthylènedioxypropénylbenzène

qui fournit alors facilement l'héliotropine par une oxydation, cette fois comparable à la transformation de l'anéthol en aldéhyde anisique.

L'isomérisation du safrol en isosafrol a lieu par chauffage avec des milieux alcalins.

Bien qu'on ait proposé l'action de l'éthylate de sodium sec ou de la potasse en solution amylique, le procédé qui fournit les meilleurs résultats est l'emploi de la potasse alcoolique.

On chauffe au réfrigérant à reflux, une partie de safrol avec 7 parties 1/2 d'une solution alcoolique de potasse faite par dissolution de 1 partie de potasse en plaques dans 2 parties d'alcool à 95° et filtration pour éliminer les sels contenus dans la potasse.

Le chauffage est maintenu, à l'ébullition de l'alcool,



pendant plusieurs jours (il faut au minimum 50 heures).

L'alcool est ensuite éliminé par distillation et la potasse par addition d'eau.

Cette dissolution séparée de l'isosafrol par décantation est concentrée et coulée en plaques pour servir de nouveau.

L'isosafrol est lavé à l'eau, séché et rectifié par distillation fractionnée. Il passe de 245° à 247° sous la pression ordinaire.

Les premières portions de la distillation, peu abondantes, sont constituées par du safrol inaltéré qui rentre en fabrication.

Cette opération peu dispendieuse puisqu'elle ne coûte que le chauffage et la manipulation fournit un produit qui par oxydation donne en grande quantité le pipéronal.

L'oxydation est faite au moyen du mélange chromique et à basse température :

On maintient en contact, avec une vive agitation, une solution de 20 parties de bichromate de soude, 30 parties d'acide sulfurique 66° dans 85 parties d'eau avec 10 parties d'isosafrol.

Quand le mélange ne renferme plus d'acide chromique, on ajoute de l'eau et on décante la couche huileuse qui est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau, puis additionnée de 2 parties de bisulfite de soude à 35° Baumé.

Une vive agitation fait prendre le tout en un magma cristallin qui est soigneusement essoré.

Les cristaux de la combinaison bisulfite sont dissous dans 10 parties d'eau et cette solution est agitée plusieurs fois avec de l'éther qui enlève toutes les impuretés.

La dissolution est chauffée vers 80° pour chasser l'éther dissous, puis additionnée d'une partie de carbonate de soude qui décompose la combinaison bisulfite et régénère l'aldéhyde.

On la purifie par cristallisation dans l'alcool.

Le pipéronal se présente sous la forme de cristaux prismatiques blancs, fusibles à 37° doués d'une agréable odeur d'héliotrope.

Sous le nom d'*héliotropol* on rencontre quelquefois dans le commerce un produit composé de :

- 90 0/0 d'héliotropine ;
- 10 0/0 de vanilline ;
- 0,5 0/0 solution d'ionone ;
- Traces d'essence de roses.

Sous le nom d'*héliotropine amorphe* est vendu un mélange d'héliotropine, d'un peu de vanilline et d'acide anisique.

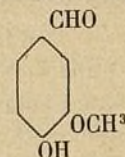
Le pipéronal est employé dans une foule d'autres préparations, entre autres :

Sous le nom de *Lilacine* il est associé au terpinéol dans la proportion de 12 0/0.

Le *gardénia* est un mélange de terpinéol avec 20 0/0 de pipéronal, un peu d'acétophénone, très peu de linalool et d'essence de géranium (1).

#### VANILLINE

La vanilline possède la constitution suivante :



C'est à elle qu'est dû le parfum caractéristique de la vanille qui en renferme environ de 1 à 2,5 0/0. Le givre de vanille est constitué par de la vanilline qui s'est sublimée à la surface des gousses et dans les boîtes où on les conserve.

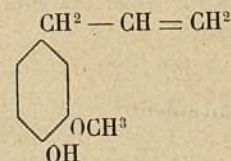
La constitution de la vanilline et sa synthèse sont dues aux beaux travaux de Tiemann et Haarmann.

Elle fut d'abord obtenue par oxydation de la coniférine ou suc de cambium des diverses espèces de conifères.

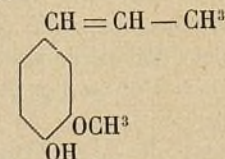
Actuellement elle est préparée au moyen de l'*eugénol*, qui est le constituant principal de l'essence de clous de girofles (de 92 à 97 0/0) ; celui-ci se rencontre en outre dans l'essence de feuilles de cannellier (*Cinnamomum zeylanicum*) dont il constitue la partie principale, ainsi que dans l'essence de massoy qui en renferme 80 0/0.

L'*eugénol* est un liquide bouillant à 247-249° à caractère phénolique nettement accusé. C'est un antiseptique beaucoup plus puissant que le phénol.

Sa formule de constitution est la suivante :



Pour obtenir un bon rendement en vanilline, il est nécessaire de transformer l'*eugénol* en son isomère l'*isoeugénol*.



L'isomérisation est dans ce cas très facile ; il suffit

(1) Berichte Schimmel et Cie.



de chauffer l'eugénol avec de la potasse caustique en solution dans l'alcool amylique :

On maintient à l'ébullition au réfrigérant ascendant :

1 partie d'eugénol ;

2 p. 1/2 de potasse solide ;

5 parties d'alcool amylique ;

pendant 20 heures.

L'alcool amylique est séparé par entraînement à la vapeur d'eau et le résidu, formé d'une dissolution d'isoeugénate de potasse est acidulé par l'acide chlorhydrique ou sulfurique. L'isoeugénol se sépare sous la forme d'une huile qui après un lavage à l'eau est purifiée par distillation fractionnée (Haarmann et Reimer).

On peut opérer encore plus simplement en ajoutant 1 partie d'eugénol à 4 parties de potasse en fusion à la température de 220°.

On laisse en contact 1/4 d'heure en fusion tranquille et on abandonne au refroidissement.

La masse solide est dissoute dans l'eau, acidulée par l'acide sulfurique, puis épuisée à l'éther. L'évaporation de ce dissolvant fournit l'isoeugénol que l'on rectifie par distillation dans le vide (A. Einhorn et C. Frey).

L'isoeugénol se présente sous la forme d'une huile épaisse bouillant à 259-261° à la pression ordinaire et à 150-152° sous 20 mm. Il cristallise facilement dans un mélange réfrigérant.

Dans la préparation de l'isoeugénol, il faut avoir soin de ne pas le laisser en contact avec des solutions acides, surtout à une température plus élevée que 40-50°. Il faut donc saturer exactement ses solutions alcalines et refroidir avec de la glace, ceci pour éviter la formation de *diisoeugénol* produit de polymérisation sans aucune valeur pour la production de la vanilline.

L'isoeugénol traité par un oxydant fournit une très petite quantité de vanilline.

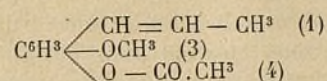
C'est que contrairement à ce qui a lieu dans le cas de l'anéthol et de l'isosafrol, il y a ici un groupement phénolique libre qu'il est d'abord nécessaire de « bloquer ». Mais néanmoins, il faut que le corps employé pour saturer la fonction OH puisse être enlevé une fois l'oxydation terminée.

Au lieu d'éthérifier l'isoeugénol, on peut éthérifier d'abord l'eugénol, puis isomériser le composé ainsi obtenu, d'où une assez grande diversité de procédés de préparation de la vanilline.

Nous allons en passer en revue les principaux types.

1) L'isoeugénol peut être transformé en un éther

acide ; le plus fréquemment on prépare l'acétylisoegénol :



100 parties d'isoeugénol et 60 parties d'anhydride acétique sont additionnées de 1 p. d'acide sulfurique concentré dissous dans 5 parties d'anhydride acétique.

Cette addition doit être faite en agitant fortement et en refroidissant énergiquement le mélange, car il en résulte une très forte élévation de température.

On étend d'eau et sépare l'acétylisoegénol.

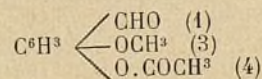
On peut également opérer de la façon suivante :

Un mélange de 100 p. d'isoeugénol et 70 parties d'anhydride acétique est fortement refroidi, puis additionné de 10 parties de chlorure d'acétyle ; après un repos de 20 minutes, on étend d'eau et sépare l'acétylisoegénol.

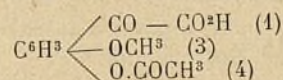
A la place de chlorure d'acétyle, on peut employer l'acétate de soude sec ou le chlorure de zinc fondu (Merck, D. R. P., 103.584).

L'acétylisoegénol se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 80° ; il bout à 282-283° sous la pression ordinaire.

Oxydé, par un procédé analogue à celui que nous décrirons plus loin, il se transforme en aldéhyde acétique, en acétylvanilline :



et en acide vanilloylcarbonique fondant à 133-134°.



qui chauffé au-dessus de son point de fusion perd CO<sup>2</sup> et fournit de l'acétylvanilline.

Cette dernière est transformée en vanilline par chauffage avec les alcalis dilués qui éliminent le groupe acétyle en acétate de soude.

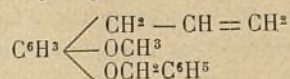
2) L'isoeugénol peut être transformé en éther benzylique. Comme celui-ci est très stable, on peut préparer d'abord le benzyleugénol puis isomériser.

1° *Benzylation de l'eugénol.* — 1 kilog. d'eugénol est dissous dans 3 kilogr. d'alcool puis additionné de 350 gr. de potasse dissoute préalablement dans très peu d'eau.

Ensuite on ajoute 800 gr. de chlorure de benzyle et l'on chauffe au bain d'eau, à l'ébullition pendant trois à cinq heures.



L'alcool est distillé pour la plus grande partie et l'éther benzyle de l'eugénol est précipité par l'eau sous forme d'une huile lourde qui est lavée avec une solution alcaline pour éliminer l'eugénol non combiné. Par distillation sous pression réduite, on obtient le benzyeugénol :

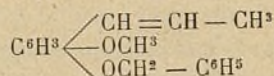


sous forme d'une huile peu colorée se prenant en prismes fusibles à 29-30°.

2° *Isomérisation*. — 1 kilog. de l'éther précédent est dissous dans 5 litres d'alcool additionné de 2 kg. 500 de potasse en plaques puis on chauffe 24 heures au réfrigérant ascendant.

La majeure partie de l'alcool est éliminée par distillation, le résidu additionné d'eau laisse déposer une huile brune qui se prend rapidement en une masse cristalline qui est purifiée par cristallisation dans l'alcool.

Le benzyloisoeugénol.



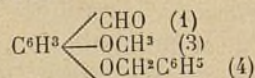
forme des aiguilles blanches fusibles à 58-59°.

3° *Oxydation*. — L'éther obtenu est introduit dans un mélange de 2 kilog. d'acide sulfurique à 66 Bé et 10 litres d'eau.

On émulsionne, puis on introduit peu à peu une solution de 1 kg. 500 de bichromate de soude dans 6 litres d'eau, en évitant une trop grande élévation de température.

Le liquide est abandonné au complet refroidissement, on filtre pour séparer l'aldéhyde formée qui est recristallisée dans l'alcool.

La benzylvanilline :



fond à 63-64°.

4° *Isolement de la vanilline*. — 1 kilog. de benzylvanilline est additionné de 5 kilog. d'acide chlorhydrique fumant.

Les cristaux insolubles se décomposent peu à peu ; au bout d'un jour de contact à froid l'éther est dédoublé en chlorure de benzyle qui rentre en fabrication et en vanilline (Boehringer et fils, D. R. P., 65.937).

Le dédoublement se fait très bien en employant 20 0/0 de la quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique théoriquement nécessaire, en solution alcoolique.

4 kilog. de benzylvanilline ;

6 kilog. d'alcool ;

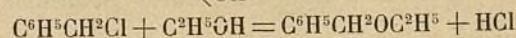
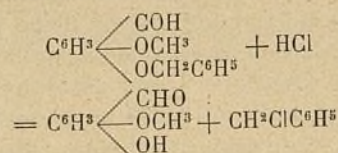
330 gr. d'acide chlorhydrique ;

3 litres d'eau ;

sont chauffés sous pression pendant 6 heures.

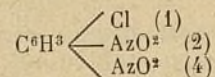
On distille l'alcool, on entraîne par la vapeur d'eau et dans le résidu on extrait la vanilline.

Il se produit les deux réactions suivantes :



(Boehringer et fils, addition à 65.937).

Au lieu d'employer, comme dans l'exemple précédent, le chlorure de benzyle on peut se servir de chlordinitrobenzène :



ou de chlornitrosulfobenzène dont l'atome de chlore très mobile se prête très bien à ces combinaisons.

On a cherché à oxyder directement l'isoeugénol ou même l'eugénol sans protéger le groupement phénolique par l'éthérification en employant les peroxydes en solution alcaline ; ont été proposés les peroxydes de sodium, de baryum, de manganèse, de plomb et l'eau oxygénée (D. R. P., 93.938. — Haarmann et Reimer).

Dans le même but l'oxyde de mercure a été employé dans les proportions suivantes :

86 p. d'eugénol, 4.900 p. de soude à 6 0/0 et 1.586 p. d'oxyde de mercure, à une température de 90-100°.

Ce procédé fournit un rendement en vanilline d'environ 20 0/0 (Gustav. Pum, D. R. P. 92.466).

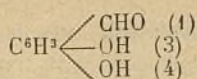
On peut également oxyder électrolytiquement en employant à l'anode une solution sodique d'eugénol à 15 0/0 et à la cathode une solution de soude à 10-20 0/0, L'électrolyse est conduite avec une densité de courant de 13 ampères par décimètre carré, sous une tension de 3 volts (Von Heyden, D. R. P., 92.007).

Enfin l'ozone a été employé pour l'oxydation directe de l'isoeugénol et de l'eugénol, en solution acétique (Otto et Verley, D. R. P., 97.620).

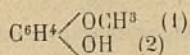
Outre le procédé à partir de l'eugénol, la vanilline et aussi obtenue synthétiquement par deux autres procédés :

La méthylation de l'aldéhyde protocatéchique :





et la transformation du gaïacol :

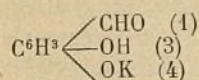


en vanilline par le procédé de Reimer pour l'obtention des aldéhydes-phénols (voir Coumarine).

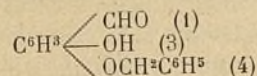
La méthylation de l'aldéhyde protocatéchique fournit 2 isomères, et à cause de cela est très délicate, il faut méthyler seulement le groupe OH en position (3).

On y arrive par l'artifice suivant :

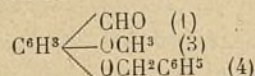
L'aldéhyde protocatéchique fournit un sel monopotassique :



qui est benzylé, on obtient ainsi le corps :



et qui, traité en solution alcaline par un agent de méthylation, fournit :



Il suffit d'éliminer le groupe benzylique pour obtenir la vanilline.

On opère de la façon suivante :

1 kg. 380 d'aldéhyde protocatéchique est dissout dans 3 kilog. d'alcool puis additionné d'une solution alcoolique de potasse faite avec 0 kg. 560 de KOH et 2 litres d'alcool. On y introduit 1 kg. 270 de chlorure de benzyle et l'on chauffe quelques heures au bain d'eau.

L'alcool est enlevé par distillation et le résidu étendu d'eau est traité par l'éther. La solution étherée est agitée avec une solution aqueuse de soude.

Cette solution acidulée, abandonne l'éther benzylique.

L'isomère para fond à 122°.

L'isomère méta fond à 113-114°.

2 kg. 280 de cette aldéhyde protocatéchique benzylée sont introduits dans 5 litres d'alcool contenant 0 kg. 560 de KOH, puis on ajoute 1 kg. 5 d'iodure de méthyle et l'on chauffe quelques heures au bain d'eau.

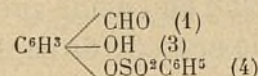
L'alcool étant distillé, le résidu étendu d'eau abandonne la benzylvanilline.

Cette dernière est traitée par l'acide chlorhydrique concentré comme il a été indiqué plus haut (voir iso-

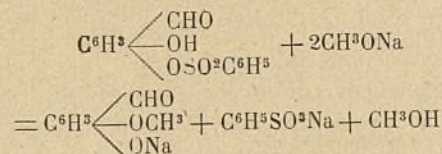
lement de la vanilline) (Chem. Fabrik Aktien-vorm. Schering, D. R. P., 82.816).

Dans l'exemple précédent il est plus avantageux de méthyler l'aldéhyde pyrocatechique benzylée, en employant le sulfate de méthyle ou même le sulfométhylate de soude au lieu de l'iodure de méthyle.

Un autre procédé excellent consiste à traiter le sel monopotassique de l'aldéhyde protocatéchique par le chlorure de l'acide benzènesulfonique, il se forme l'aldéhyde phénylsulfoprotocatéchique :



qui, traitée par une solution méthylique de méthylate de sodium (à 10 0/0) donne d'emblée le sel de sodium de la vanilline :



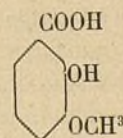
(Chem. Fabrik. auf Aktien-vorm. Schering, D. R. P., 82.747).

Enfin on peut bloquer le groupe OH en para par le chloroformiate de méthyle, puis méthyler avec le sulfate de méthyle en solution alcoolique alcaline (Soc. chim. Usines du Rhône, D. R. P., 93.187).

La synthèse de la vanilline au moyen du gaïacol s'opère très simplement en le chauffant avec de la soude étendue et du chloroforme.

Malheureusement il se forme deux isomères comme dans le cas de la préparation de l'aldéhyde salicylique.

On tourne la difficulté en employant l'acide gaïacolcarbonique :

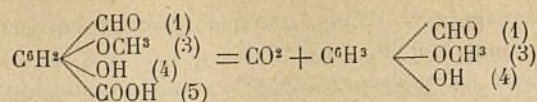


On le chauffe au réfrigérant ascendant avec 2 p. 2 de chloroforme et 5 parties de soude caustique en solution aqueuse de densité 1,35.

Après disparition du chloroforme on laisse refroidir, et l'on extrait l'acide gaïacolcarbonique non transformé. L'aldéhyde est insoluble dans l'eau et l'éther, on la recueille.

Chauffée au-dessus de son point de fusion (180°) ou à 200° en vase clos en présence de la quantité d'eau double de son poids, elle se dédouble en acide carbonique et vanilline :





Nous passons sous silence les procédés de synthèse à partir de l'aldéhyde benzoïque, car ils n'ont conduit à aucune application industrielle.

J. DESALME.

### Fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact

Par G. KEPPELER.

La réaction  $2SO^2 + O^2 = 2SO^3$  est par elle-même excessivement lente et la fonction de la masse de contact est d'activer la combinaison, par la succession rapide de réactions intermédiaires.

Les substances employées dans ce but, doivent comporter deux degrés d'oxydation et de plus l'oxyde supérieur doit être réductible par l'acide sulfureux à la même température à laquelle l'oxyde inférieur est susceptible d'oxydation à l'aide d'oxygène atmosphérique.

Dans certains cas, comme pour l'oxyde ferrique, il faut envisager la possibilité de formation d'un sulfate. Alors intervient le phénomène de dissociation. Si la formation de  $SO^3$  a lieu à une température inférieure à celle de dissociation du sulfate, il y a production de combinaison jusqu'à concurrence de la totalité de l'oxyde présent et la réaction s'arrête alors.

Par contre si on opère à une température supérieure à celle de dissociation, on constate qu'à chaque température correspond une tension maximum de dissociation; en n'admettant  $SO^3$  qu'à un degré de dilution suffisant, pour que la pression de  $SO^3$  formé n'excède pas ce maximum, la réaction se poursuit d'une manière continue, même si l'oxyde de fer est partiellement converti en sulfate (ou que le sulfate n'est qu'incomplètement dissocié).

Ainsi, si les gaz admis contiennent 8 0/0  $SO^3$  (ce qui correspond à 8 0/0  $SO^3$  en volume), la réaction se poursuivra à toute température supérieure à celle à laquelle la tension maximum de dissociation du sulfate de fer est de 8/100 d'atmosphère, température de beaucoup inférieure à celle de la dissociation totale.

Les limites de température pour l'action d'une substance donnée, sont restreintes par la possibilité de dissociation de l'anhydride sulfurique formé;

qui survient selon Knietsch d'une façon préjudiciable au rendement du procédé aux températures supérieures à 500° C.

Le platine possède au plus haut degré les qualités requises pour une substance de contact. Il est probable, surtout d'après les observations de Engler et Woehler (*Zeit. Anorgan. Chem.*) que le platine doit son activité à une succession extrêmement rapide de phénomènes d'oxydation et de réduction se produisant à une température inférieure à 150° C; de plus le platine présente l'avantage d'être inattaquable par l'anhydride sulfurique produit. L'extrême rapidité des réactions successives, dont le platine est le siège, pourrait constituer un inconvénient par suite du considérable dégagement de chaleur qui en résulte; mais cette difficulté a été surmontée par une dilution convenable des gaz réagissants et un refroidissement approprié.

Les usines de Mannheim se servent d'oxyde ferrique, dont la réduction et la réoxydation se produisent à une température relativement basse; mais il y a lieu de redouter ici la formation de sulfate.

Selon l'auteur, la tension de dissociation du sulfate ferrique est imperceptible à 400° C, mais très notable à 500° C. Le procédé doit être mis en œuvre à une température inférieure à 500°, ce qui est rendu pratique, par l'emploi, selon le brevet, d'acide sulfureux à 2 ou 3 0/0 de dilution, ce qui assure la réaction à une température à laquelle la tension de dissociation du sulfate ferrique est très faible. Le grand excès d'oxygène présent dans les gaz, contribue à entraver la dissociation au cas où la température s'élèverait; tandis que la masse considérable, sur laquelle la chaleur est répandue, tend à entraver une élévation anormale de la température.

Théoriquement, les conditions du procédé paraissent très favorables; techniquement la construction et la manipulation d'aussi énormes quantités gazeuses présentent, sans doute, un désavantage.

Le peroxyde de plomb, absorbe l'acide sulfureux en formant un sulfate, dont la stabilité est un obstacle à son emploi.

Quelques oxydes de métaux rares, comme le cérium et le thorium possèdent également certains caractères des substances de contact, mais l'auteur a constaté que ou bien leur sulfate est trop stable, ou que la vitesse d'oxydation est trop faible.



## Dédoublément des Graisses par fermentation

par E. HOYER et H. WARTENBERG  
Traduit par M. FERDINAND JEAN.

### 3. Conditions d'essai pour la préparation de la matière primitive

Dans la préparation du mélange à l'aide de graines bien préparées et de triglycéride bien choisi, il y a lieu d'observer pour la réussite un certain nombre de conditions, il faut une certaine quantité d'eau, et il avait apparu que, pour obtenir un bon rendement, il fallait au moins trois fois la quantité théorique. De plus grandes quantités d'eau ne servaient pas beaucoup mais généralement ne paraissaient pas nuire.

#### Essai XXXV

20 gr. d'éther méthylique de l'acide oléique (complètement neutre) sont triturés avec 3 gr. de graines de ricin déshuilées et 6 gr. d'acide sulfurique  $n/10$ .

Au bout de 40 heures : 20 pour 100 sont dédoublés. Si, dans ce cas (pour l'éther méthylique de l'acide oléique) le dédoublément s'est arrêté à un degré relativement bas cela s'explique par ceci que l'alcool méthylique formé exerce (comme l'a montré l'expérience suivante) une action nuisible sur le ferment.

#### Essai XXXVI

5 gr. de graines de ricin sont additionnés 6 gr. 5 d'huile de ricin et des quantités d'eau variables (ou avec des quantités variables de solution d'hydrate de chloral (1 pour 100) dans l'acide acétique (2 pour 100).

Quantité d'eau	3 heures	Dédoublé au bout de 18 heures	42 heures
2 gr.	68 p. 100	74 p. 100	74 p. 100
4 »	74 —	80 —	84 —
6 »	75 —	84 —	86 —
8 »	76 —	87 —	85 —
10 »	76 —	86 —	86 —

b) La présence d'acide ou d'un sel acide est nécessaire, ainsi que cela a été déjà mentionné. Pour ce qui concerne la nature de l'acide employé, nos essais ont appris que l'on peut, sans une différence notable dans l'action, employer de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, de l'acide acétique, le sulfate acide sodium et vraisemblablement encore beaucoup d'autres substances solubles dans l'eau avec réaction acide. La concentration la meilleure, pour tous les acides et sels acides essayés par nous, était comprise entre  $n/10$  et  $n/2$ .

On peut aussi utiliser des acides insolubles dans l'eau, cependant il faut employer des quantités beaucoup plus grandes.

#### Essai XXXVII

25 gr. d'huile de coton sont triturés avec 25 gr. d'acide oléique de coton à 78,6 pour 100, 6 gr. d'eau et 3 gr. de graines de ricin déshuilées.

Au bout de 24 heures, on a trouvé 65,4 pour 100 d'acide.

Au bout de 48 heures, on a trouvé 71,0 pour 100 d'acide.

#### Essai XXXVIII

5 gr. de graines de ricin sont triturés avec 6,5 gr. d'huile de ricin et 4 gr. d'acide acétique.

Concent. de l'acide acétique	1 heure	2 heures	3 heures	4 heures	24 heures
0,6 p. 100	52 p. 100	65 p. 100	70 p. 100	72 p. 100	80 p. 100
2,4 —	65 —	86 —	84 —	84 —	91 —

#### Essai XXXIX

3 gr. de graines de ricin déshuilées sont triturés avec 30 gr. d'huile de coton et 6 gr. d'acide acétique.

Concentration de l'acide acétique	Dédoublé au bout de 24 heures
0,6 pour 100 = $n/10$	89 pour 100
2 — = $n/3$	88 —
4 — = $2/3 n$	87 —
6 — = $n/1$	86 —
9 — = $3/2 n$	84 —
12 — = $2/1 n$	61 —
18 — = $3/1 n$	9 —

#### Essai XL

3 gr. de graines de ricin déshuilées sont triturés avec 30 gr. d'huile de coton et 6 gr. d'acide.

Nature et concentration de l'acide	Dédoublé au bout de 18 heures
$n/50$ acide sulfurique. . . .	25 pour 100
$n/20$ —	80 —
$n/10$ —	86 —
$2n/15$ —	84 —
$n/5$ —	86 —
$n/2$ —	—
$n/10$ acide phosphorique.	43 —
$n/10$ —	72 —
$n/5$ —	85 —
$n/1$ —	39 —

Pour quelle raison la présence d'un acide ou d'un sel acide est-elle nécessaire pour la réussite de la réaction? nous ne pouvons encore nous en rendre compte. Penser que quelque proferment (cymogène)



contenu dans les graines serait transformé par l'acide en un ferment actif, cela n'est pas admissible, car, lorsqu'on traite les graines longtemps par l'acide et qu'ensuite on enlève ce dernier, on ne peut constater aucune espèce de changement dans les graines restantes; ces graines, dans une solution neutre, dédoublent aussi peu les graisses qu'avant le traitement par un acide, et leur activité ne peut être provoquée que par une nouvelle addition d'acide.

#### Essai XLI

Des graines de ricin décortiquées, sont traitées pendant 24 heures par de l'acide acétique 1 pour 100 par de l'hydrate de chloral 1 pour 100. Ensuite l'acide acétique, l'acide oléique, l'huile et l'eau sont éliminés par extraction au moyen d'éther. Des graines restantes sèches exemptes d'huile, sont triturées avec 5 gr. d'huile de ricin; à l'un des échantillons (A) on ajoute 5 gr. de solution d'hydrate de chloral à 1 pour 100; à l'autre échantillon (B) on ajoute 5 gr. de solution d'hydrate de chloral à 1 pour 100, dans l'acide acétique 2 pour 100. Le titrage a donné :

Pour l'échantillon A :

Au bout de 1 jour, 4 pour 100 d'acide ricinoléique.

Au bout de 2 jours, 5 pour 100 d'acide ricinoléique.

Pour l'échantillon B :

Au bout de 1 jour, 59 pour 100 d'acide ricinoléique.

Au bout de 2 jours, 71 pour 100 d'acide ricinoléique.

c) La formation d'une bonne émulsion est nécessaire. Lorsqu'on triture avec de l'eau des graines oléifères, il se produit, comme on le sait, une émulsion bonne et stable. (La préparation par exemple du lait d'amendes officinal repose sur cette observation). Par conséquent si on ne veut dédoubler que la graisse contenue dans les graines, il suffit de triturer les graines avec de l'eau acidulée; l'émulsion nécessaire se produit alors sans addition d'un autre émulsif. Or, nous avons observé qu'il se produit une émulsion presque aussi stable, quand on ajoute aux graines triturées avec de l'eau une nouvelle quantité d'huile et la puissance émulsive des graines est si grande que, avec une partie de graines, on peut obtenir une émulsion durable d'environ 100 parties de graisse; il est absolument indifférent ici que les graines soient employées avec la totalité ou avec la moitié de leur huile ou même complètement déshuilées.

La formation d'une bonne émulsion est la condition du dédoublement; si quand par exemple on commence par triturer la graine avec de l'eau, et qu'on

ajoute qu'ensuite la graisse à dédoubler il ne se produit pas une bonne émulsion, et par suite le dédoublement de la matière grasse n'est pas complet.

#### Essai XLII

0 gr. 5 de graines de ricin déshuilées sont triturées avec une solution d'hydrate de chloral (1 pour 100), dans l'acide acétique (à 2 pour 100) et on ajoute 5 gr. de l'huile de ricin.

On titre immédiatement : 1 pour 100 d'acide ricinoléique.

Au bout de 1 jour, 10 pour 100 d'acide ricinoléique.

Au bout de 2 jours 42 pour 100 d'acide ricinoléique.

On n'obtient d'une façon complète l'émulsion et le dédoublement de la matière grasse qu'en mélangeant aussi intimement que possible par la trituration la graisse et les graines et en n'ajoutant qu'alors l'eau acidulée à la matière.

d) Il est nécessaire de maintenir une température convenable; il semble que, dans le dédoublement fermentatif des graisses comme dans la plupart des processus fermentatifs, le phénomène paraît s'accomplir avec plus de rapidité et d'intensité à une température modérément élevée qu'à une température plus basse.

Déjà plus haut, en parlant de ce qu'on appelle le « bond », nous avons mentionné que ce dernier commence plus vite à une haute température qu'à une température basse.

On observe aussi la même chose dans les mélanges additionnés d'acide dès le début et par conséquent présentant dès ce moment une réaction intensive.

#### Essai XLIII

20 gr. de graines de ricin sont triturées avec 100 gr. de suif et 22 gr. acide sulfurique à  $\frac{n}{10}$ .

Le mélange reste 24 heures à 15° et la quantité dédoublee est de 15 pour 100 de graisse, le mélange restant à 35°, le dédoublement est 84 pour 100.

Beaucoup de matières grasses en effet, particulièrement les matières grasses liquides ont, à une température plus haute, beaucoup moins de tendance à former des émulsions stables; on observe dans le cas de ce genre une séparation progressive et par couche, les graines et l'eau acide se déposant au fond, tandis que la graisse claire surnage. Dans les cas de ce genre il a paru pratique, pour ne pas avoir à remuer constamment le mélange de laisser le dédoublement s'opérer à une température plus basse, par exemple de 15 à 20°.

Les graisses solides comme le suif, l'huile de



palme, etc., exigent naturellement une plus haute température; seulement nous avons observé que, lors même que le mélange était devenu complètement solide par l'effet de la séparation de l'acide stéarine, la réaction n'en continuait pas moins et qu'elle était encore vive. On comprend du reste qu'il faille éviter les températures trop élevées; il sera prudent de ne pas dépasser 40° car une température de 50° déjà paraît entraver la réaction.

#### Essai XLIV

5 gr. de graines sont triturées avec 10 gr. de solution d'hydrate de chloral à 1 pour 100 et abandonné à eux-même à une température de 50°.

On titre immédiatement : 4 pour 100 d'acide.

Au bout de 3 heures, 15 pour 100;

Au bout de 1 jour, 12 pour 100;

Au bout de 2 jours, 13 pour 100;

Au bout de 3 jours, 15 pour 100.

Le processus est immédiatement interrompu par une température de 100°.

Comparez le mélange analogue mais traité à 35° dans l'essai 3.

#### Essai XLV

0 gr. 5 de graines de ricin sont triturées avec 5 gr. de l'huile de ricin et 5 gr. de solution d'hydrate de chloral à 1 pour 100, dans l'acide acétique 2 pour 100 et sont ensuite chauffées pendant 5 minutes, 100°.

On titre immédiatement : 1 pour 100 d'acide ricinoléique.

Au bout de 24 heures, 1 pour 100;

Au bout de 48 heures, 1 pour 100.

*Il faut un certain laps de temps.* — Le processus de dédoublement commence, à ce qui semble, avec une rapidité et une intensité extraordinaires (ce qui est caractéristique pour l'action de ferment amorphes). L'intensité de l'action diminue peu à peu; seulement, même après plusieurs jours de repos du mélange, on trouve une augmentation de la formation d'acide, laquelle n'a lieu que peu à peu mais constamment.

(Comparez par exemple l'essai 28).

#### Essai XLVI

5 gr. de graines de ricin sont triturées avec 6 gr. 5 d'huile de ricin et 4 gr. d'acide sulfurique  $\frac{n}{10}$ .

Quantité d'huile dédoublée pour 100 :

Au bout de 15 minutes : 12 ;

Au bout de 30 minutes : 20 ;

Au bout de 45 minutes : 30 ;

Au bout de 60 minutes : 33 ;

Au bout de 1 h.  $\frac{1}{2}$  : 44 ;

Au bout de 2 h.  $\frac{1}{2}$  : 54 ;

Au bout de 3 h.  $\frac{1}{2}$  : 59 ;

Au bout de 5 h.  $\frac{1}{2}$  : 68 ;

Au bout de 27 heures, 81.

(Comparez aussi l'essai 35 avec l'alcool méthylique).

*L'absence de mélange nuisible est nécessaire.* — Nous avons établi que les substances suivantes, par exemple, exercent une action nuisible (ce sont les poisons : alcool, alcali, savon, aldéhyde formique, fluorure de sodium, sublimé corrosif.

#### Essai XLVII

5 gr. de graines de ricin sont triturées avec 5 gr. de solution de formol aldéhyde à  $\frac{1}{2}$  pour 100.

Acide ricinoléique trouvé pour 100.

Immédiatement 1 :

Au bout de 2 jours : 2 ;

Au bout de 3 jours : 3 ;

Au bout de 4 jours : 3 ;

Au bout de 5 jours : 4 ;

Au bout de 9 jours : 4 ;

Au bout de 11 jours, 4.

#### Essai XLVIII

3 gr. de graines de ricin sont triturées avec 30 gr. d'huile de coton et d'acide sulfurique  $\frac{n}{10}$  en solution alcoolique de diverses concentrations, et on titre au bout de 24 heures.

Quantité et concentration d'alcool				Dédoublé	
6 gr. d'alcool à 10 pour 100				79 pour 100	
8	—	25	—	64	—
12	—	50	—	1	—

#### Essai XLIX

5 gr. de graines de ricin déshuilées sont triturées avec 50 gr. d'huile de coton, 10 gr. d'acide sulfurique à  $\frac{n}{10}$  et 0 gr. 1 de fluorure de sodium.

Au bout de 24 heures, 40 pour 100 d'huile sont dédoublés. Au bout 48 heures 62 pour 100 sont dédoublés.

#### Essai L

5 gr. de graines de ricin déshuilées sont triturées avec 50 gr. d'huile de coton, 10 gr. d'acide sulfurique  $\frac{n}{10}$  et 0 gr. 81 de sublimé corrosif.

Au bout de 24 heures, il s'est dédoublé 1,5 p. 100.

La présence de nombreux sels organiques de concentration moyenne a été reconnue indifférente.

#### Essai LI

5 gr. de graines de ricin déshuilées sont triturées avec 50 gr. d'huile de coton et 10 d'acide sulfurique  $\frac{n}{10}$  tandis que l'on ajoute, chaque fois, 0 gr. 1 de divers sels organiques. Chaque fois on titre au bout de 24 heures.



Nature des sels	Dédoublé
Sulfate de fer.....	83 p. 100
Chlorure de sodium....	83 —
Sulfate de sodium.....	83 —
Sulfate de manganèse...	85 —
Sulfate de magnésium..	86 —
Sulfate d'ammonium...	86 —
Persulfate d'ammonium.	86 —
Sans addition de sel...	85 —

Il paraît également, d'après un essai comparatif, être indifférent sur le cours de la réaction que l'eau employée soit de l'eau de source ou de l'eau distillée, bouillie ou non.

Examinons maintenant la question de savoir quelle importance téléologique les processus d'écrits peuvent avoir pour la plante vivante, les choses ne sont pas bien classées ici. En tout cas l'hypothèse émise par Green et Sigmund a beaucoup pour elle. L'enzyme en question représente un ferment digestif, en ce sens, que par son activité l'huile emmagasinée dans la graine et destinée à l'alimentation de l'embryon, à sa croissance, est transformée en une combinaison soluble et se dialysant (savon glycérine). Cependant, comme nos essais l'ont appris, le ferment, à lui seul, n'est pas en état d'opérer le dédoublement en question; il faut encore pour cela la présence d'un acide.

Dans la graine en germination il se forme, comme on le sait depuis longtemps, de l'acide en grande quantité. On pourrait donc se représenter que la plante est attaquée simultanément par le ferment et l'acide, et ne dédouble les graisses que quand elle a besoin de ces dernières pour la nutrition de l'embryon.

S'il en était ainsi, le procédé de dédoublement des graisses communiqué par nous serait absolument analogue au processus naturel qui s'accomplit pendant la germination.

Il va de soi que tout cela n'est qu'hypothèses non prouvées et non prouvables. Toutefois, si nous ne voyons pas bien clairement le rôle du processus que nous avons décrit pour la plante vivante, d'autre part les observations faites pourront quelque jour devenir d'une grande portée pour la technique (1).

Il est connu que le problème du dédoublement des graisses qui jusqu'à ces derniers temps n'avait d'importance que pour l'industrie de la stéarine exclusivement, a depuis quelques années acquis de l'intérêt pour l'industrie des savons. C'est donc incontestable-

(1) Les brevets ont été demandés pour ce procédé dans tous les pays civilisés.

ment une pensée très saine que celle de dédoubler les graisses avant la saponification, d'obtenir la précieuse glycérine et de faire agir, ensuite sur les acides gras, au lieu de la soude caustique ou de la potasse caustique, qui sont chers, le carbonate de soude ou de potasse qui se trouvent à meilleur marché.

La réalisation de ces idées a souvent rencontré des difficultés parce que les méthodes ordinaires de dédoublement des graisses sont coûteuses et d'autre part ne conduisent pas bien au but qu'on se propose. Elles sont défectueuses, en effet, en temps que le dédoublement dans les autoclaves et à un plus haut degré encore le dédoublement par l'acide sulfurique attaque fortement les graisses et par conséquent fournit des acides gras fortement colorés et très impurs. Ces derniers, par suite, avant d'être encore travaillés pour de nombreux usages, doivent encore être soumis à une distillation, laquelle ne va pas sans beaucoup de frais et de perte.

A l'encontre de ces méthodes actuelles, notre procédé offre de remarquables avantages; la méthode est bon marché, car nous employons comme seul réactif, indépendamment de l'eau et d'un peu d'acide étendu, les tourteaux résidus de la fabrication de l'huile de ricin qui sont presque ou complètement sans valeur; il n'y a point consommation notable de charbon, car toutes les réactions s'accomplissent à une température de 40° au plus, il n'y a point d'appareils compliqués, car toute l'opération s'exécute dans une chaudière ouverte de construction quelconque.

De plus grande importance encore que le bon marché des procédés, pour l'appréciation technique de celui-ci, est encore la consistance des produits obtenus. Il est évident *a priori* qu'un procédé qui traite avec tant de ménagement les matières premières, qui évite soigneusement toute haute température, tout acide concentré, etc., doit forcément fournir des produits très purs; et c'est ce qui a lieu en effet, comme l'indique l'expérience. Les acides gras obtenus par le procédé qui vient d'être décrit sont extrêmement stables, tant sous le rapport de la couleur que sous le rapport du goût, ainsi que la saponification.

Il présente, quand on emploie des graisses solides, une structure cristalline et par conséquent se laisse séparer par la pression à froid en acide stéarique, dite industrielle et en acide oléique industrielle. Le premier s'obtient, sans autre purification, d'un blanc éblouissant, l'oléine est beaucoup plus claire que celle des autres marques commerciales et correspond à peu près, pour la couleur, à la graisse brute



employée. S'il arrive que, pendant le dédoublement, certains éléments des graisses aient échappé à la saponification, ce ne sont, comme cela a été expliqué plus haut, que les éthers des acides gras inférieurs, ces éthers sont par conséquent liquides.

Quand on presse les produits de réaction ces graisses neutres liquides passent donc dans ce que l'on appelle l'oléine, dans laquelle leur présence (selon le mode d'emploi de l'oléine) n'exerce pas d'action nuisible, tandis que la « stéarine » restante (conforme au besoin des fabricants de bougies) sort immédiatement de la presse déjà exempte de graisses neutres.

Quand on emploie pour le dédoublement des graisses liquides, on voit, sous l'influence d'un faible refroidissement, la « stéarine » blanche se séparer à l'état cristallin, du mélange des acides gras et tomber au fond, tandis que les acides liquides peuvent être facilement séparés par décantation.

La glycérine séparée au moyen du procédé qui vient d'être décrit peut être obtenue immédiatement à une concentration de 40 à 50 pour 100 ; ne contient comme impureté, indépendamment de quelques sels provenant des graines, que de petites quantités des matières albuminoïdes, généralement des albumoses et des peptones lesquelles, pendant la durée du mélange, se sont formées aux dépens des albuminates des graines sous l'influence de l'acide étendu et peut-être aussi d'un ferment peptonisant contenu dans les graines.

Ces peptones peuvent sans difficulté être éliminées des glycéries, par exemple au moyen du traitement par le charbon d'os.

F. JEAN.

## REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

**Méthode rapide pour la recherche du fluor dans le vin,** F. TUSINI (*Staz. Sperim. Agran. ital.*, 35, 654).

L'auteur a constaté que les vapeurs d'acide fluorhydrique faisaient virer au jaune la couleur du bois de Brésil. Pour appliquer cette réaction à l'essai du vin, l'acide fluorhydrique est isolé sous forme insoluble, avant de le séparer des acides volatils comme l'acide acétique, qui donne lieu à une coloration jaune. On alcalinise 100 cc. de vin avec de l'ammoniaque, précipite avec une solution de chlorure de calcium, chauffé jusqu'à l'ébullition, refroidit, filtre, lave plusieurs fois à l'eau distillée. Le précipité est alors envoyé dans une fiole d'Erlenmayer au moyen d'un peu

d'eau distillée, chauffe avec quelques gouttes d'acide sulfurique et soumet un papier imbibé de matière colorante, au courant de vapeur. Le papier réactif est préparé en traitant pendant 10 jours, 200 gr. de bois de Brésil avec 300 gr. d'eau froide et en trempant dans cet extrait des bandes de papier à filtrer, qu'on sèche et conserve dans des vases bien bouchés, à l'abri de la lumière.

**Constitution de ciments hydrauliques,** par S. B. NEWBERRY et M. M. SMITH (*Cement and Engineering News*, 1902).

Les résultats obtenus par les auteurs, sont en résumé les suivants :

Le silicate tricalcique,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , préparé en calcinant au rouge-blanc un mélange intime de carbonate de calcium et de silice finement divisée, présente une densité de 3,055, a un « volume constant » et est exempt de chaux non combinée et de silice. Il durcit d'une manière imparfaite, probablement à cause de sa porosité et de la quantité considérable d'eau nécessaire pour l'amener à l'état de pâte plastique. Fondu à la flamme oxydrique, il constitue une masse biréfringente à clivage rectangulaire, de densité : 3,022. La masse fondue, pulvérisée, mélangée avec de l'eau, se dépose lentement, a un « volume constant » et durcit comme le meilleur ciment de Portland.

Lorsqu'on chauffe pendant deux heures au rouge, des mélanges de carbonate de calcium et de silice, on obtient des composés basiques et il reste un peu de silice non combinée, à moins qu'il y ait en présence au moins  $2\frac{1}{2}$  molécules de chaux pour une de silice. Par exemple :

$\text{CaO} + \text{SiO}_2$  donne un bisilicate et de la silice libre.

$2\text{CaO} + \text{SiO}_2$  donne un composé contenant 2,7 CaO pour  $1\text{SiO}_2$ , ainsi que de la silice libre ;

$2\frac{1}{2}\text{CaO} + \text{SiO}_2$  et  $3\text{CaO} + \text{SiO}_2$  donnent un composé contenant de la chaux libre en excès.

Au rouge blanc, la combinaison est complète.

La quantité d'eau qui se combinerait chimiquement en un temps donné avec un ciment dépend des conditions mécaniques et varie avec la porosité du produit. Dans une brique bien agglomérée, la quantité d'eau peut n'être que de 10 0/0, après un an d'immersion dans l'eau, tandis que le même ciment non aggloméré immergé dans un excès d'eau, peut en absorber jusqu'à 27 0/0. A cause de cela, on ne peut tirer que peu de conclusions sur la nature des réactions d'après la quantité d'eau absorbée.

En délayant des silicates de calcium finement divisés, dans assez d'eau pour dissoudre toute la chaux présente, le résidu est d'une composition indéfinie et continue à perdre de la chaux par l'action prolongée de l'eau.

Toutefois sa composition approximative est la suivante :

Trisilicate, non fondu, 23 et 93 jours,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ;

Trisilicate fondu, 35 et 228 jours,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ;

Disilicate froid et en poussière, donne un produit de même composition que celui d'origine, sauf une légère hydratation.



Le trisilicate fondu, traité par une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre toute la chaux présente (100 cc. pour 5 gr.), puis traité par une solution de sucre pendant 29 et 186 jours, donne respectivement des résidus de composition approximative :  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Traitement des minerais de cuivre aurifères par le cyanure de potassium**, par L. JANIN (*Eng. and Mining Journ.*, 1902, 816).

L'auteur fait un examen critique des trois méthodes de traitement des minerais de cuivre aurifères :

1) Traitement par l'acide sulfurique préalable à celui au cyanure. Ce procédé comporte en réalité trois phases : traitement à l'acide sulfurique dilué, neutralisation avec de l'alcali caustique et traitement au cyanure.

2) Le procédé de Scrymgeour consistant dans la dissolution des minerais de cuivre dans une solution de cuprocyanure de potassium, exempt de cyanure de potassium libre. On chauffe le minerai avec une solution de cyanure et lorsque le cuprocyanure formé a dissous le plus possible de cuivre sous forme de cyanure cuivreux, l'excès de cuivre est séparé électrolytiquement. Le minerai est alors traité suivant le procédé habituel par la solution de cyanure.

3) Le procédé de Hunt, par le traitement au cyanure ammoniacal. Cette méthode ne comporte qu'une phase, l'emploi de l'ammoniaque se faisant dans le même bain. On se sert d'un sel ammoniacal, en cas d'addition de chaux ou d'un autre alcali ou minerai. On sépare le cuivre et l'or de la solution par un des procédés connus, toutefois les auteurs préconisent l'électrolyse avec anodes en plomb peroxydé et des cathodes en aluminium. Ce procédé présenterait les avantages suivants : il est simple et applicable aux minerais considérés jusque-là comme ne pouvant être soumis au traitement des sulfures, il serait reprecité à l'état de sulfure de mercure. L'étain est séparé de l'arsenic et de l'antimoine par ébullition avec un excès de chlorure d'ammonium, qui précipite l'hydrate tannique, laissant l'antimoine et l'arsenic en solution. En traitant à froid, après une acidification, par un courant d'hydrogène sulfuré, l'antimoine est précipité sous forme de sulfure et l'arsenic reste en solution.

**L'anthestérine, nouvelle cholestérine végétale**, par F. KLOBB (*Bull. Soc. Chim.*, 1902, 1229).

L'auteur a isolé des fleurs de la camomille romaine (*Anthemis Nobilis*), ce composé qui peut être rapproché de la phytostérine. On l'obtient en même temps que l'hydrocarbure  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , l'anthemène de Naudin, fusible à  $64^\circ$ , lorsqu'on laisse macérer ces fleurs pendant 15 à 20 jours dans l'éther de pétrole à  $35^\circ-37^\circ$ . L'anthestérine brute fond à  $180^\circ-193^\circ$  et se présente sous forme d'une poudre blanche. Le rendement est de 2,4 à 2,7 gr. pour 1 kil. de fleurs. L'anthestérine forme avec le chlorure de benzoyle un benzoate insoluble dans l'éther, qu'un excès d'alcool absolu reprécipite en lamelles d'une solution dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, à point de fusion  $284^\circ-286^\circ$ .

Si on saponifie ce benzoate, par ébullition pendant plu-

sieurs heures avec le double de la quantité de potasse prévue par la théorie et un excès d'alcool absolu, on obtient l'anthestérine libre, qui cristallise d'une solution dans l'alcool bouillant ou dans un mélange d'alcool et de benzol en houppes ou fines aiguilles, fondant à  $221^\circ-223^\circ$ . La composition de l'anthestérine répond à la formule  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$  ou  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$  et ce produit est dextrogyre. L'anthestérine présente des réactions achromatiques sensibles et contrairement à la cholestérine, ne donne pas de produit d'addition avec le brome.

**Le minerai de manganèse comme désulfurant dans le procédé basique Martin**, par A. RIEMER (*Stahl u. Eisen*, 1902, 1357).

Les avis sur la désulfuration du métal dans le procédé basique Martin sont partagés, aussi prescrit-on en général une fonte pauvre en soufre, n'en contenant que 0,1 0/0 au plus. Comme agents désulfurants, on se sert de charbon, de scories contenant de la chaux et de l'oxyde ferreux, et du manganèse métallique. L'auteur a fait deux opérations, l'une sans l'autre avec addition du minerai de manganèse, les autres conditions étant les mêmes. La première opération, sans minerai de manganèse, malgré addition de fonte d'affinage et de ferro-manganèse a donné des résultats beaucoup plus mauvais que la seconde ; ce qui précise les propriétés désulfurantes du minerai de manganèse. Ce dernier est réduit et c'est le protoxyde de manganèse qui entraverait la combustion du manganèse et du charbon.

Les scories contenant du protoxyde de fer et de la chaux, agissent comme désulfurants, mais faiblement et seulement avec l'aide de manganèse et de charbon ; elles n'éliminent pas le soufre, mais l'absorbent seulement pour l'abandonner de nouveau au bain métallique, lorsque le charbon et le manganèse ont disparu ou n'ont été présents qu'en quantité insuffisante. Par conséquent le manganèse métallique, aussi bien que les scories contenant du protoxyde de manganèse sont d'excellents désulfurants. L'auteur indique ensuite comment la fonte brute, contenant 1 0/0 de soufre, peut être transformée en un produit irréprochable.

**Electrometallurgie du fer et de l'acier**, par MARCUS RUTHENBURG (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1902, 93).

Les minerais de fer magnétique pauvres ou impurs sont soumis à un enrichissement préalable par lavage ou magnétique. Le produit granuleux obtenu ne peut être traité au haut fourneau ; on l'agglomère par enrobage dans de l'argile et calcination ou par briquetage avec des substances goudronneuses. Dans tous les cas il y a production dans le haut fourneau, de beaucoup de poussières. L'auteur fait traverser au minerai fin, un fourneau électrique, dont la zone de fusion constitue un champ magnétique. Le minerai magnétique est attiré, fond à cet instant, perd toute propriété magnétique et tombe en fragments agglomérés, atteignant la grosseur d'une noix, tandis que du



minerai neuf y est continuellement admis. Les fragments obtenus sont solides et malgré cela poreux. Les électrodes sont refroidies par un courant d'eau. Si on mélange le minerai de poussière de charbon de bois ou de poussière de coke, alors on obtient des « frites », à demi réduites, qui peuvent être très bien traitées directement au four Martin, en n'exigeant au plus que 500 K. W. — Heures.

**Méthode simple d'essai des vernis à l'huile de lin,**  
par Dr E. v. NEANDER (*Chem. Zeit.*, 1903, 52).

L'auteur constate que les principales falsifications des vernis à l'huile de lin consistent dans l'addition d'huiles minérales ou d'huiles de résine, et, pour leur recherche, préconise, comme moyen beaucoup plus simple que l'examen de l'insaponifiable, la détermination de la réfraction, qui est beaucoup plus élevée pour les huiles minérales et de résine, que pour les huiles de lin. Si la valeur de l'indice de saponification, qui est de 190 à 193 pour le lin pur, correspondant à l'élévation de l'indice de réfraction est faible, égal à 170 par exemple, la réfraction au butyro-réfractomètre de Zeiss étant de 96-98 (au lieu de 87-89 pour le lin pur), la présence de l'huile de résine est probable; tandis que si l'indice de saponification subit une diminution sensible, 130 par exemple, il faut se prononcer pour la présence de l'huile minérale.

**La réaction de Becchi avec les huiles d'olive,**  
L. M. TOLMAN (*Journ. Amer. Chem. Soc.*).

L'auteur, ayant examiné un grand nombre d'huiles d'olive du commerce, a constaté que presque toutes ont donné par traitement au cyanure, le prix du traitement est peu élevé, lorsqu'on le compare à celui du procédé au cyanure; enfin il est applicable quelque soit la teneur du minerai en cuivre et l'ammoniaque est régénérée.

**Séparation qualitative de l'étain, de l'antimoine et de l'arsenic,** par J. WALKER (*Proc. Chem. Soc.*, 18, 246).

Lorsqu'on fait bouillir une solution de sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine dans le sulfure de sodium avec du peroxyde de sodium, ces composés sont transformés respectivement en arséniate, antimoniate et stannate de sodium. Si un peu de mercure était entraîné en solution, lors de l'essai de Becchi une coloration brune, à moins d'une épuration préalable comme ci-dessous. La modification du réactif employé a été proposée d'abord par Pearman et Moor et plus tard par Wesson.

On dissout 2 gr. de nitrate d'argent dans 200 cc. d'alcool à 95 p. 0/0, additionne de 40 cc. d'éther et de 2 gouttes d'acide nitrique. On mélange dans un tube à essais 10 cc. d'huile, 10 cc. d'alcool amylique et 5 cc. du réactif et on prélève la moitié dans un autre tube à essais, pour servir de terme de comparaison. L'autre moitié est chauffée pendant 10 minutes au bain-marie bouillant et comparée au type prélevé plus haut. La coloration brune et l'argent réduit caractérisent l'huile de coton.

Traitées ainsi, quelques huiles particulièrement rances ont donné d'une manière très nette la réaction de Becchi, sans que les caractères physiques ou chimiques, pas plus que la réaction de Halphen aient dénoté la présence de l'huile de coton.

Il a été recommandé de chauffer l'huile, pendant une heure à 100°, mais cela affaiblit la réaction pour l'huile de coton en même temps que pour les autres huiles, aussi ce mode opératoire n'a pas paru satisfaisant.

Le conseil de Wesson, de traiter par 2 p. 0/0 d'acide nitrique, bien que convenant en certains cas par l'épuration qu'il détermine, n'est pas toujours efficace, car un certain nombre d'huiles bien qu'exemptes d'huile de coton, ont malgré ce traitement donné la réaction de Becchi.

L'emploi d'une solution alcaline étendue est très bon, mais présente l'inconvénient d'émulsionner l'huile et d'en rendre la séparation très lente.

Le procédé suivant est plus facile, plus rapide et donne d'excellents résultats: ajouter à 25 cc. d'huile, 25 cc. d'alcool à 95°, chauffer légèrement, bien agiter, laisser les couches se séparer, décarter autant que possible la solution alcoolique et puis laver le résidu avec 20/0 d'acide nitrique et enfin avec de l'eau. L'huile de coton, traitée de cette manière, donne la réaction sans le moindre affaiblissement, tandis que les huiles d'olive qui avant ce traitement ont donné une coloration brune, foncée, une fois traitées ne se coloraient plus, ni ne réduisaient pas du tout les solutions d'argent. Les acides gras libres et autres produits du rancissement, cause de la coloration brune avec le réactif de Becchi, sont séparés par le traitement à l'alcool, tandis que le principe réducteur de l'huile de coton n'est pas attaqué. Ce procédé peut également être appliqué au tard et autres corps, qu'on doit soumettre à la réaction de Becchi. Les résultats obtenus ont été très satisfaisants.

**Détermination du point de fusion de l'asphalte et produits similaires,** par G. KRAEMER et C. SARNOW (*Chem. Ind.*, 1903, n° 3, p. 55).

Les auteurs procèdent de la manière suivante: ils fondent la substance à examiner dans un récipient à fond plat, chauffé au bain d'huile vers 150°, de manière que la hauteur de la couche liquide soit de 10 mm. environ; ils introduisent un tube ouvert aux deux extrémités de 10 cent. de hauteur et de 6 à 7 mm. de diamètre dans le produit fondu et le retirent en le bouchant avec le doigt; de cette manière ils prélèvent une prise d'essai, qu'ils laissent se solidifier en maintenant le tube vertical et dont l'épaisseur est de 5 mm. environ.

Ils introduisent, par dessus la couche d'asphalte, 5 gr. de mercure, mesuré dans un tube jaugé et disposent le tube ainsi préparé ainsi qu'un thermomètre dans un becherglass placé à l'intérieur d'un becherglass plus grand, les deux vases étant remplis d'eau ou d'huile de vaseline (suivant la température à atteindre). Ils chauffent alors lentement et notent comme température de fusion, celle à laquelle le mercure traverse la couche d'asphalte suffisamment ramolli.



La précision du procédé, comporterait une approximation de quelques fractions de degré. Les dimensions du tube, la hauteur de la couche d'asphalte et celle de la colonne mercurielle peuvent exercer une certaine influence sur les résultats obtenus, influence qu'on compense par l'emploi d'un poids égal de mercure dans tous les essais comparatifs; d'autre part les variations de la hauteur de la couche d'asphalte, oscillant entre 5 et 7 mm. n'ont pas accusé des différences dans les résultats, excédant  $1/2$  degré.

**Détermination quantitative de la benzine dans l'essence de térébenthine**, par CLARE H. HALL (*Oil paint and Drag. Reporter*).

L'auteur applique la méthode d'essai de Maumené pour les huiles, connue sous la désignation de « degré thermique ».

Il détermine le « degré thermique » d'une huile minérale, en introduisant 20 cc. d'acide sulfurique à 60° dans 50 cc. de cette huile et déterminant la température maximum atteinte.

La température de l'huile et de l'acide, doit avant leur mélange être la même.

En général ce degré thermique est de 0° à 10° et il est recommandé de n'adopter pour les essais ultérieurs qu'une huile dont cette constante n'excède pas 2°.

Ensuite, il détermine le degré thermique d'un mélange de 10 cc. d'essence de térébenthine et de 50 cc. d'huile minérale ci-dessus, additionné de 20 cc. d'acide sulfurique.

La différence des deux résultats ci-dessus obtenus donne, l'élévation thermique due à l'essence de térébenthine, on constatera, qu'en remplaçant les 10 cc. d'essence de térébenthine par 10 cc. de benzine, le degré thermique sera pareil à celui obtenu avec l'huile minérale pure, ou un peu moindre, à cause de l'augmentation du volume du liquide en présence.

L'auteur a obtenu comme degré thermique, pour : 1) l'huile minérale employée 2°; 2) pour le mélange d'huile minérale et de térébenthine pure — 54°; 3) pour le mélange d'huile minérale et de benzine — 0°.

Donc si dans les conditions opératoires de l'auteur, on observe avec une térébenthine fraudée un degré thermique de T°, la teneur 0/0 en térébenthine sera donnée par l'expression  $(T - 2) \times 4,923$ .

Le facteur 4,923 doit être déterminé par chaque opérateur, dans les conditions de l'expérience. Dans le cas présent il a été obtenu par le rapport :  $\frac{100}{52}$ , 52 étant l'élévation thermique due à la térébenthine = 54 — 2.

Le même mode d'essai peut être appliqué aux vernis prétendus fabriqués avec de la térébenthine pure et en ce cas on opère sur un volume déterminé de distillation en ramenant le résultat par le calcul au volume du produit essayé.

**Sur la préparation de l'azote au moyen de nitrite d'ammonium**, par G. v. KNORRE (*Chem. Ind.*, 1902, 531, 550).

Il résulte du travail de l'auteur, que pour obtenir un gaz pur, il faut éviter la présence d'acide libre. L'opération à l'abri de l'air est trop complexe dans la pratique; mais comme au début de l'opération il y a toujours un peu d'air dans la cornue, il suffit avant le chauffage d'ajouter la solution de nitrite d'ammonium de quelques gouttes d'ammoniac ou bien d'un sel qui par la chaleur libère l'ammoniac des sels ammoniacaux, en particulier le chromate jaune de potassium.

L'azote le plus pur est obtenu en employant du nitrite de sodium et un excès de sulfate ammonique, qu'on additionne de chromate neutre ou de quelques gouttes d'ammoniac (1 p. nitrite, 1 à 2 p. sulfate d'ammonium, 1 p. chromate jaune de potassium). Pour débarrasser l'azote des vapeurs ammoniacales, il suffit d'intercaler un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique étendu; pour enlever les faibles quantités d'oxydes d'azote, intercaler un tube laveur de Lunge à 10 boules, contenant de l'acide chromique. L'azote obtenu par le procédé du Dr Fr. Krüger, par chauffage de l'acide diazonaphtalinsulfonique avec de l'alcool et de l'acide sulfurique, était complètement exempt d'oxydes d'azote.

**Détermination de la dureté de l'eau**, par W. PETERS, (*Apoth. Zeit.*, 1903, 25).

L'auteur préconise le mode opératoire suivant, pour les eaux qui outre les sels calcaires sont très chargées en sels magnésiens; comme c'est le cas des eaux de rivière où se fait la vidange des eaux des usines de chlorure de potassium.

Il mesure 100 cc. de l'eau à essayer, qu'il additionne de quelques gouttes d'une solution d'alizarine et titre à l'ébullition, avec une solution  $\frac{N}{10}$  d'acide chlorhydrique jus-

qu'à virage de la coloration rouge d'ognon en jaune, qui persiste même après une ébullition prolongée. En multipliant par 2,8 le nombre de cc. d'acide employés, on obtient la dureté temporaire en degrés hydrotimétriques allemands, puisque  $1 \text{ cc. } \frac{N}{10} \text{ ClH} = 2,8 \text{ milligr. CaO}$ . L'eau

ainsi neutralisée est ensuite additionnée d'un excès d'une solution  $\frac{N}{10}$  de soude et d'un égal volume d'une solution  $\frac{N}{10}$  de carbonate de sodium, bouillie quelques minutes, refroidie à 15° et complétée à 200 cc.

On en filtre 100 cc. et titre l'alcali en excès avec une solution  $\frac{N}{10}$  d'acide chlorhydrique en se servant de l'orangé de méthyle comme indicateur. En multipliant le nombre de cc. de soude  $\frac{N}{10}$  utilisés, ramenés bien entendu au

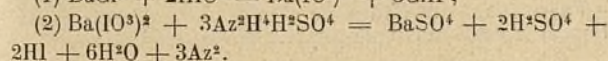
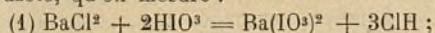


volume total de 200 cc., par 2,8, on obtient la dureté totale en degrés hydrotimétriques allemands.

**Nouvelle méthode pondérale et gazométrique pour le dosage de l'acide phosphorique et de la magnésie d'après le procédé au molybdate,** par E. RIEGLER (*Zeit. Anal. Chem.*, 1902, 675).

Le chlorure de baryum précipite quantitativement l'acide phosphorique d'une solution ammoniacale de phosphomolybdate d'ammonium, sous forme de phosphomolybdate de baryum de la composition :  $\text{Ba}^{27}(\text{MoO}_4)^{24}\text{P}_2\text{O}_5 + 24\text{H}_2\text{O}$ . On opère sur volume de la solution du phosphate ne contenant pas plus de 0,05 gr. d'acide phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), acidifiée avec de l'acide nitrique, on la porte à l'ébullition et l'additionne de 50 cc. d'une solution à 25 0/0 de molybdate d'ammonium. Après 2 minutes de repos, on l'agite pendant 2 minutes, filtre le précipité après 2 heures de repos et le lave avec une solution à 20 0/0 de nitrate d'ammonium, puis transvase au moyen d'une pissette le phosphomolybdate d'ammonium dans un ballon d'Erlenmeyer de 100 cc., en dissolvant les parcelles adhérentes au filtre dans quelques cc., qu'on joint au contenu du ballon dont le contenu est ainsi de 60 à 70 cc. On y ajoute 20 à 25 cc. de chlorure de baryum à 10 0/0, l'agite et filtre le phosphomolybdate de baryum après dépôt, lave, sèche à 100°, pèse et par multiplication par 0,0175 obtient la teneur correspondante en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ce mode opératoire présente l'avantage sur celui fondé sur la pesée du pyrophosphate de magnésium, de permettre la détermination exacte de teneurs beaucoup plus faibles en acide phosphorique.

Pour la détermination gazométrique, la solution contenant l'acide phosphorique est précipitée par une solution de chlorure de baryum de titre connu et détermine l'excès de baryum par la transformation du chlorure de baryum par l'action d'acide iodique en iodate, qui est décomposé au moyen du sulfate d'hydrazine avec mise en liberté d'azote, qu'on mesure :



On opère de la manière suivante : après avoir précipité comme plus haut, la solution contenant l'acide phosphorique (mais pas plus de 0,025 gr.), transvasé dans le ballon d'Erlenmeyer le phosphomolybdate d'ammonium, et dissous dans 5 cc. d'ammoniaque les parcelles adhérentes au filtre, on ajoute du chlorure de baryum, contenant 46,4585 gr. ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) par litre, par fraction de 5 cc., jusqu'à excès, c'est-à-dire jusqu'à ce que une goutte de la solution surnageant le précipité produise avec quelques gouttes d'une solution de chromate, non seulement un trouble, mais un précipité. On filtre alors le phosphomolybdate de baryum, lave avec environ 30 cc. d'eau, en recueillant les liqueurs filtrées dans un ballon contenant environ 10 cc. d'acide iodique à 5 0/0.

Après 1/4 d'heure de repos, on filtre l'iodate de baryum, qu'on lave jusqu'à obtenir 150 cc. de filtrat. Le filtre avec l'iodate est alors introduit dans le vase intérieur d'un

appareil de Wagner-Knop, tandis que dans le vase extérieur on introduit 40 cc. d'une solution de sulfate d'hydrazine à 2 0/0 et mesure le volume d'azote comme d'habitude comme 1 cc. de la solution de chlorure de baryum correspond à 1 milligr.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , et 1 cc. Az à 0° et 760 mm. correspond à 0,08 milligr.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , on déduit la teneur en acide phosphorique d'après :

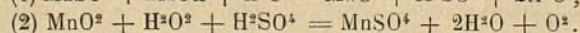
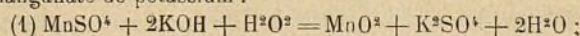
$\text{P}_2\text{O}_5 = \text{N} - \text{CV}_0 \times 0,08 + 0,4$ , où N est le nombre de cc. de chlorure de baryum employé,  $\text{V}_0$  le volume d'azote réduit à 0° et 760 mm. et 0,4 la correction à cause de la légère solubilité de l'iodate de baryum.

Evidemment, on peut combiner les méthodes pondérale et gazométrique, de telle manière que l'une sert de contrôle à l'autre.

De même que l'acide phosphorique, on peut par cette méthode déterminer la magnésie, en traitant la solution du phosphate ammoniac-magnésien dans l'acide nitrique, comme plus haut. On obtient la magnésie en multipliant le phosphomolybdate de baryum par 0,0099. La méthode gazométrique peut également être appliquée, en se servant toutefois d'une solution de chlorure de baryum à 81,7284 gr. ( $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) par litre, dont 1 cc. = 1 milligr. MgO et comme 1 cc. Az = 0,0445 milligr. MgO, la correction comportant 0,23 milligr., on aura :  $\text{MgO} = \text{N} - (\text{V} \times 0,0445 + 0,23)$ . Dans le procédé pondéral la solution ne doit pas contenir plus de 0,025 à 0,03 gr. MgO et dans le procédé gazométrique 0,02 gr. MgO.

**Emploi de l'eau oxygénée dans l'analyse volumétrique,** par SCHLOSSBERG (*Zeitsch. Anal. Chem.*, 1902, 735).

Le sulfate de manganèse précipite en solution alcaline au moyen d'eau oxygénée du peroxyde de manganèse, qu'on peut déterminer au moyen d'eau oxygénée et de permanganate de potassium :



On précipite d'abord le manganèse en solution alcaline à l'état de peroxyde avec une eau oxygénée de titre connu, ajoute ensuite jusqu'à réaction acide de l'acide sulfurique étendu, redissout le peroxyde par addition ultérieure d'eau oxygénée, dont on titre l'excès au permanganate de potassium. D'après les réactions ci-dessus, la moitié de l'eau oxygénée employée est équivalente à la teneur en manganèse. On peut également doser le chlorure de manganèse au moyen de l'eau oxygénée ; toutefois si la teneur en chlorure est élevée, il faut le décomposer préalablement par évaporation avec de l'acide sulfurique.

En présence de chlorure de fer, le mode ci-dessus de dosage du manganèse ne donne pas des résultats satisfaisants, même si le fer a été préalablement précipité à l'état d'acétate basique.

On peut également doser le peroxyde de plomb au moyen de l'eau oxygénée. En ce cas, il faut traiter le peroxyde par de l'eau oxygénée acidulée avec de l'acide nitrique et n'ajouter l'acide sulfurique qu'après dissolution du peroxyde.



Pour le dosage du plomb dans ses sels, on traite leur solution par une lessive de potasse et de l'eau de brome pendant 1/2 heure à l'ébullition, pour précipiter le plomb à l'état de peroxyde, qu'on filtre, lave et traite comme ci-dessus.

En présence de cuivre, les sels de plomb précipitent également le plomb à l'état de peroxyde ; quant à l'oxyde de cuivre précipité en même temps, on le redissout avec de l'acide nitrique.

Si on est en présence d'un mélange de plusieurs métaux lourds, on peut précipiter le plomb à l'état de sulfate qui est dissous dans de l'acide chlorhydrique.

Cette solution chlorhydrique est évaporée, le résidu oxydé à l'aide de brome et d'alcali et le peroxyde de plomb obtenu, traité comme plus haut.

#### Nouvelle méthode d'essai du café grillé, par LEBBIN (*Ztschr. Oeffentl. chem.*, 1902. 455).

Partant de l'observation que les distillats de café sont susceptibles de libérer l'iode des solutions d'acide iodique, l'auteur propose la méthode suivante pour l'essai du café grillé. Il moule 100 gr. de café, qu'il introduit dans un ballon de 1 litre avec 400 cc. d'eau, distille en chauffant au bain d'huile de façon à recueillir 300 cc. en 1 heure à 1/2.

La moitié du distillat bien mélangé, est rectifiée sur de l'acide succinique et 50 cc. du produit ainsi obtenu, libre de pyridine, sont additionnés de 50 cc. d'une solution d'acide iodique à 7 0/0 puis après 10 minutes d'agitation on épuise par trois lavages au chloroforme ; l'iode libéré en solution chloroformique est décanté et titré avec une solution  $\frac{N}{100}$  d'hyposulfite de sodium.

Le nombre de centimètres cubes multiplié par 6 indique la valeur du distillat total fourni par 100 gr. de café et est désigné sous le nom d'indice d'arome.

L'indice d'arome indique dans le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite de sodium  $\frac{N}{100}$ , nécessaire au titrage de l'iode libéré par le distillat obtenu avec 100 gr. de café, au contact d'une solution d'acide iodique.

Le jour du grillage, les bons cafés présentent un indice d'arome = 100, les sortes inférieures 75-90, valeur baissant rapidement avec le temps.

Comme indice moyen de début, il a été trouvé pour les bons cafés 99,44.

#### Emploi de l'ozone pour l'épuration des eaux potables, par TH. WEYL (*D. pharm. Ges. Ber.*, 1902, 382).

L'auteur arrive à la conclusion, que l'emploi de l'ozone pour l'épuration des eaux naturelles est un réel progrès dans la voie de l'hygiène publique.

Sur la température la plus favorable pour la production de l'huile de gaz, destinée à être livrée à la consommation à l'état de mélange sous pression avec l'acétylène, par WALTER KEMPEL

(*Verhandl. d. Vereins z. Befoerd. d. Gewerbfleises*, 1903, 39).

L'auteur a effectué ses essais dans la fabrique de gaz d'huile, pourvue des appareils de compression dépendant du service des chemins de fer saxons.

Il résulte de ces essais, que le gaz d'huile destiné à être mélangé à de l'acétylène, puis comprimé, doit être préparé à une température de 970°, car à quantité égale d'huile on obtient ainsi des rendements en gaz de 60 0/0 supérieurs et malgré cela mélangé à de l'acétylène et comprimé à 10 kil. de pression par centimètre carré, donne un gaz dont le pouvoir éclairant est égal à celui des gaz d'huile obtenus à plus basses températures. Comme le rendement horaire de chaque cornue est majoré de 36,6 0/0, l'une des cornues qui résulte de ce mode opératoire, se trouve amplement compensée.

#### Colles pour cuirs (*Leather Trades Review*)

1) La colle de poisson étant immergée dans de l'eau, pendant 24 heures, égouttée, chauffée et additionnée d'un mélange de 2 onces de résine et de 1/2 once d'huile de lin cuite, préalablement fondues ensemble par 2 livres de solution de colle.

2) Une solution de colle de poisson dans une quantité suffisante d'acide acétique faible.

3) Fondre ensemble 1/2 livre de gutta-percha, 1 once de poix, 1 once de gomme laque et 1 once d'huile d'amande douce.

4) Dissoudre 1 once 1/2 de caoutchouc finement divisé dans 6 onces de sulfure de carbone et ajouter à la solution chaude 1 once de gomme laque et 1/2 once de térébenthine, continuant à chauffer jusqu'à dissolution complète. Cette colle doit être employée à froid, le point séché est chauffé et comprimé.

#### ERRATUM

Page 89 (n° de mars 1903) au lieu de : « Nouveaux produits et procédés employés en Chimie Industrielle » lire « Fabrication simultanée de liquide blanchissant et de liqueur d'alcali caustique par la voie électrolytique ».

#### BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

#### FRANCE

##### Matières colorantes. Couleurs. Encres.

- 323 489. — 4 août 1902. — Kalle. — Colorant soufré, teignant le coton en vert.  
 323 490. — 4 août 1902. — Kalle. — Colorant soufré teignant le coton directement.  
 323 783. — 16 août 1902. — Diedrick. — Séchoir à avancement automatique de la matière à sécher.  
 306 655. — 17 juillet 1902. — Geigy et Co. — Add. Colorant contenant du soufre dérivé de la métatotylène diamine.



- 323 808. — 18 août 1902. — Société des Produits F. Bayer. — Production de colorants monoazoïques.
- 323 886. — 29 juillet 1902. — Ogilvy. — Fabrication de colorants noirs et foncés à base de fumée.
- 323 977. — 25 août 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Dérivés halogénés de l'indigo.
- 323 981. — 25 août 1902. — Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes. — Préparation de solution diazoïques stables.
- 324 349. — 10 septembre 1902. — Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline. — Ethers de l'anthrachrysone dialcylés et ses acides nitro-et-amidosulfoniques.
- 322 864. — 12 septembre 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Add. Production de colorants indigotiques bromés.
- 325 109. — 11 août 1902. — Kalle et Cie. — Procédé pour isoler et utiliser la méthylcétone O-nitro-B.
- 323 808. — 9 octobre 1902. — Société Produits Bayer et Co. — Add. Colorants monoazoïques.
- 325 462. — 6 septembre 1902. — Farbenfabrike Bayer. — Procédé pour développer les colorants soufrés sur la fibre.
- 325 587. — 24 octobre 1902. — Mines d'Arrogas. — Application des sels de zinc à la peinture.
- 325 639. — 27 octobre 1902. — G. für Anilin Fabrication. — Colorant bleu contenant du soufre.
- 317 219. — 20 octobre 1902. — Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes. — Add. P-amidolyl p-oxyphénylamine et colorants soufrés bleus dérivés.

## ALLEMAGNE

### Produits et procédés chimiques.

- 131 402. — 17 avril 1901. — Badische, Anilin et Soda Fabrik. — Dérivés halogénés de la  $\beta$ -methylantraquinone.
- 133 021. — 26 avril 1900. — Besson. — Préparation du chloral.
- 133 563. — 1<sup>er</sup> mars 1901. — Haarmann et Reiner. — Préparation de l'ionone.
- 133 758. — 19 mars 1901. — Haarmann et Reiner. — Préparation de dérivés d'ionone.
- 133 631. — 8 janvier 1901. — Mouren. — Ethers acétylénecarboniques des séries C8 et C9.
- 133 760. — 8 octobre 1901. — Vereinigte Chemiefabriken Zimmer. — Préparation des éthers isocyaniques.
- 133 761. — 10 décembre 1901. — Schwalbe. — Procédé pour enlever les composés soufrés des produits de distillerie de l'huile de goudron.
- 133 919. — 7 février 1902. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation d'otololsulfonide par un mélange des deux toluol-sulfonides.
- 133 146. — 22 mars 1901. — Drescher. — Préparation de diacétindoxyle.
- 133 564. — 27 juillet 1901. — Merck. — Préparation de pseudo-tropine.
- 129 385. — 11 juin 1901. — Samuel Crump Machine Co.

- Machine à nettoyer les cylindres d'impression par un dissolvant convenable.
- 127 746. — 9 novembre 1899. — Chemische Fabrik v. Schering. — Quinate d'hexaméthylènetétramine.
- 129 031. — 2 février 1900. — Kalle. — Sels alcalins stables, solubles dans l'eau, produits de compositions obtenus dans l'hydrolyse alcaline de l'albumine naissante.
- 129 299. — 22 janvier 1898. — Pharmaceutisches Institut Gans. — Corps albuminoïdes bromés ou iodés.
- 129 164. — 12 août 1900. — Calmette. — Transformation du tannin en acide gallique.
- 129 227. — 14 février 1900. — Drenfeldt. — Traitement des lessives résiduelles de cellulose sufflée.
- 128 500. — 30 décembre 1900. — Martin. — Transformation du nitrate de baryum en oxyde de baryum.
- 128 998. — 20 mars 1900. — Chemische Fabrik Griesheim Elektron. — Séparation des alcools o-nitrobenzylique et o-chlorobenzylique.
- 129 000. — 7 avril 1899. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Sels des composés d'acétyle des acides amidosulfoniques (séries, benzol et naphthaline).
- 128 593. — 25 mai 1901. — Dussaix. — Appareil producteur de vapeurs de formaldéhyde.
- 129 163. — 15 juin 1901. — Arndt. — Enregistreur pour appareil à analyser les gaz.
- 134 263. — 2 octobre 1901. — American By-Products Co. — Extraction de la cellulose des fibres adhérents aux graines de coton lors de la cueillette.
- 129 502. — 7 avril 1901. — Freise. — Piston d'étanchéité pour vases renfermant des substances facilement détériorables.
- 129 967. — 21 février 1901. — Liebrecht. — Amides dialcylés des acides isovalérique et  $\alpha$ -bromo-isovalérique.
- 129 808. — 2 septembre 1900. — Kalle. — Dérivés iodés des acides amido-sulfoniques aromatiques.
- 133 587. — 2 février 1900. — Kalle. — Sels alcalins des albumoses facilement solubles dans l'eau.

### Matières colorantes. Couleurs Encres.

- 128 858. — 30 décembre 1902. — Cassella. — Préparation de colorants azoïques par la nitroso-m-totuylènediamine.
- 128 754. — 1<sup>er</sup> mars 1901. — Ullmann. — Colorants de la série naphtridine.
- 129 035. — 4 décembre 1900. — Lange. — Préparation par la 1-8 dioxynaphtaline de colorants cétoniques formant laques.
- 129 036. — 4 décembre 1900. — Lange. — Préparation par la 1-8 dioxynaphtaline de colorants cétoniques formant laques.
- 128 916. — 25 mai 1899. — The Clayton Aniline Co. — Colorants soufrés substantifs résistants.
- 129 147. — 15 juin 1901. — Epstein. — Colorant soufré noir.
- 129 283. — 4 avril 1900. — Chemische Fabrik von Heyden. — Colorants soufrés teignant directement le coton.



- 128 955. — 17 août 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de biacétate d'indigo et d'indigo.  
 129 004. — 11 février 1898. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de colorants d'indigo et de dérivés d'indigo par les éthers alphyldomaloniques.  
 129 074. — 17 novembre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation de tétraoxynaphtaline par le noir d'alizarine ou la naptazarine impure.  
 129 479. — 4 octobre 1900. — G. für Anilin Fabrikation. — Colorants jaunes orange de la série acridine.  
 129 323. — 11 mai 1901. — Anilen-farben et Extractfabriken v. Geigy. — Préparation d'un colorant soufré bleu par un acide sulfonique de la dimi-nyl-p<sub>1</sub> oxydiphén-nylaminé.

### ANGLETERRE

#### Produits et procédés chimiques.

- 19 254. — 27 octobre 1900. — Pictet. — Appareil pour séparer l'oxygène et l'azote de l'air.  
 19 322. — 29 octobre 1900. — Brand. — Préparation de soude caustique.  
 19 339. — 29 octobre 1900. — Fritz. — Composition anticorrosive.  
 19 406. — 30 octobre 1900. — Frankel. — Solubilisation des huiles sulfurées.  
 19 734. — 2 novembre 1900. — Garside. — Composition empêchant les incrustations.  
 20 144. — 9 novembre 1900. — Kaufmann. — Cristallisation.  
 20 184. — 9 novembre 1900. — Jennings. — Pâte à polir les cristaux.

#### Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 18 857. — 22 octobre 1900. — Belger. — Bidon à pétrole.  
 18 963. — 23 octobre 1900. — Carr Lowrey Glass, C<sup>o</sup>. — Bouteille pour dentifrice liquide ou en poudre.  
 19 113. — 25 octobre 1900. — Posno. — Récipients pour liquides volatils inflammables.  
 19 711. — 2 novembre 1900. — Henderson. — Purification de la paraffine.  
 19 806. — 2 novembre 1900. — Morgan. — Purification des huiles de graines par l'eau.  
 20 206. — 9 novembre 1900. — Renard. — Boîte à poudre avec ressorts.  
 19 688. — 2 novembre 1900. — Erben. — Dégraissage de laine brute avec récupération du dissolvant.

#### Matières colorantes. Couleurs. Encres.

- 19 202. — 28 octobre 1900. — Persch. — Production de l'acide 5-amido-2-acétylamidobenzoïque et sa transformation en colorants.  
 19 271. — 27 octobre 1900. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation de colorants sulfurés par la 1,5 ou 4,8 dinitronaphtaline.  
 19 667. — 2 novembre 1900. — C. für Anilin Fabrikation. — Préparation d'un colorant soufré par la dinitrochloroxydiphénylamine.  
 19 689. — 2 novembre 1900. — Badische Anilin et Soda

- fabrik. — Poudre d'indigo légère vulcanisée et facilement réductible.  
 19 871. — 5 novembre 1900. — Hommel. — Peinture réfractaire.

### ÉTATS-UNIS

#### Produits et procédés chimiques.

- 698 462. — 29 avril 1902. — Darling et Harrison Bros C<sup>o</sup>. — Procédé de fabrication des cyanures alcalins.  
 698 463. — 29 avril 1902. — Darling et Harrison Bros C<sup>o</sup>. — Fabrication des cyanures alcalins.  
 698 632. — 29 avril 1902. — Cerf. — Procédé de fabrication de colle.  
 698 635. — 29 avril 1902. — Diedrich. — Appareil de séchage.  
 698 694. — 29 avril 1902. — Eichengrün et Berendes et Farbenfabriken Eberfeld. — Composé pharmaceutique de zinc et gélatine.  
 698 704. — 29 avril 1902. — Hart et General Chemical C<sup>o</sup>. — Procédé de fabrication d'acide chlorhydrique.  
 698 724. — 29 avril 1902. — Murphy et Palatable Water still C<sup>o</sup>. — Appareil à distiller l'eau.  
 898 733. — 29 avril 1902. — Nilson. — Appareil à évaporer.  
 698 746. — 29 avril 1902. — Seel et Farbenfabriken Eberfeld. — Dérivé de l'aloïne.  
 698 761. — 29 avril 1902. — Thurlox et Portebester Chemical C<sup>o</sup>. — Procédé de production du camphre.  
 698 748. — 29 avril 1902. — Shaw et Thompson. — Bougie de soufre.  
 698 958. — 29 avril 1902. — Jester. — Appareil à distiller.  
 698 993. — 29 avril 1902. — Musciacco. — Appareil transportable pour soutirer des quantités constantes de liquides de densités différentes.  
 699 011. — 29 avril 1902. — Quinam. — Appareil de fabrication de l'acide sulfurique concentré.  
 699 032. — 29 avril 1902. — Wilson. — Filtre-presse.  
 699 422. — 6 mai 1902. — Sternberg et Chemische Fabrik Schering. — Acide méthylène citrique.  
 699 423. — 6 mai 1902. — Sternberg et Chemische Fabrik Schering. — Tartrate de diméthylène.  
 699 581. — 6 mai 1902. — Seidel et Badische Anilin et Soda Fabrik. — Acide indigodiacétique.

### AVIS

Nous sommes à la disposition de nos abonnés et de nos lecteurs, pour leur envoyer, au prix de 3 francs pour les brevets français et de 5 francs pour les brevets étrangers une copie complète (*sans dessins*) de chaque brevet 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 & C<sup>ie</sup>.



# Offres et Demandes de l'Industrie Chimique

La ligne : 1 fr. — La première insertion est gratuite pour nos abonnés.

## OFFRES ET DEMANDES

**UNE PREMIÈRE MAISON D'IMPORTATION DE MAGNÉSITE**  
d'Eubée brute et calcinée demande représentant actif  
pour la France.

Adresser les offres à M. NAUHARDT, 18, Boulevard Magenta, Paris.

**Jeune chimiste**, sortant de l'Ecole industrielle et de la Faculté de Lyon, actuellement dans l'industrie, désire poste de voyageur d'une maison de produits chimiques ou similaires. — Ecrire R. Chevrot, 10, rue de la Cité, à Villeurbanne (Rhône).

**Chimiste diplômé**, 30 ans, bien au courant de l'analyse minérale (voie sèche et humide), connaissant le traitement des minerais sulfurés complexes, désire nouvelle situation de chimiste ou chef de fabrication. — A.-B. Bureau du Journal.

**Ingénieur-Chimiste**, depuis 4 ans dans grande industrie relative aux divers matériaux de construction, cherche utilisation de ses connaissances sur installation, fabrication, contrôle, dans industrie similaire. France ou étranger. Ecrire F. Gay, 14, rue des Chartreux (Lyon).

**BELGIQUE. — Fabrique de céruse**, procédé hollandais en pleine activité, à remettre en Belgique, marque estimée, grande production, vente facile, exportation. — Ecrire A. F. Z. Office de publicité. Bruxelles.

**Industriel**, possédant vaste usine, désire s'adjoindre industrie alimentaire ou parfumerie savonnerie. — Affaire sérieuse donnant résultats. — On accepterait représentation: — Monopole Ouest, Centre et Est. — Faire offres: Maillard à Coulombs (Eure-et-Loir).

**Un jeune homme** sortant d'une école supérieure, connaissant la physique et la chimie, cherche un emploi. Ecrire: Henri, 10, rue Châteaue-Landon. Bonnes recommandations.

## PETITE CORRESPONDANCE

P. Laboussière à Grao de Valencia. — Vous trouverez les renseignements vous intéressant dans:

Wagner et Gautier, *Chimie Industrielle*, t. II, pp. 207 et 359;

Wurtz, *Dictionnaire de chimie*, t. III, p. 233.

E. Zuloya (Espagne). — La strontianite artificielle, venant d'Angleterre, est cotée 21 fr. 75 les 100 kil. plus 5 0/0 de droits. — La strontianite naturelle vient d'Allemagne et est cotée 24 fr. les 100 kil. — Ce produit est surtout utilisé par les artificiers pour la fabrication du nitrate de strontium. — Pour les adresses des mandats, consulter l'*Annuaire* des produits chimiques de Camille Rousset.

Berthelot et C<sup>ie</sup> à Lyon. — Les produits mentionnés sont des solutions de bichromates ou chromates alcalins ou bien d'acide chromique acidulées avec de l'acide sulfurique. — Si une qualité particulière vous intéressait, nous pourrions en faire l'analyse quantitative.

Jabloneff à Rijsk. — A l'Aéro-club à Paris, vous obtiendrez des renseignements vous intéressant.

Dutordoir à Lecluse (Nord). — Une graisse assez répandue dans le but que vous vous proposez, présente la composition suivante: 7 parties de poisson, 5 parties de chaux. Chauffer en brassant et quand la masse est homogène, incorporer quantité nécessaire d'huile minérale, d'huile de résine ou d'huile de houille.

## BIBLIOGRAPHIE

**La pratique des fermentations industrielles**, par ELISÉE OZARD, chimiste industriel. Petit in-8 (2 fig.).

L'ouvrage que nous présentons au public est avant tout pratique. L'auteur n'a pas voulu faire un traité relatif aux fermentations, mais bien au contraire examiner succinctement les diverses fermentations qui présentent un intérêt industriel, en indiquant pour chacune les principes essentiels qui doivent présider à sa bonne conduite.

Se rattachant aux principes déjà exposés dans un précédent Aide-Mémoire, *Les Diastases et leurs applications*, de M. Pozzi-Escot, l'auteur a surtout essayé de montrer que les fermentations ne sont pas dues à des phénomènes proprement vitaux, mais sont sous l'étroite

dépendance de phénomènes d'ordres diastatiques, c'est-à-dire proprement chimiques. On doit le féliciter de cette tentative menée à bien.

Le début de l'ouvrage est consacré à une étude rapide des matières fermentescibles et des ferments eux-mêmes, puis l'auteur aborde l'étude monographique des diverses fermentations. Celle des matières sucrées vient d'abord avec la fermentation des mélasses et des betteraves; puis celle des matières amylacées; un court chapitre est consacré à la bière; un autre, plus important, à la fermentation de la grappe du raisin et à la fabrication du vin; enfin l'auteur termine en examinant rapidement diverses fermentations diastatiques des substances quaternaires.

Il était difficile de résumer en un petit nombre de pages un sujet aussi vaste; l'auteur y est toutefois parvenu avec succès, et nous ne doutons pas que son volume ne rencontre un bienveillant accueil auprès des chimistes et de tous ceux qui, de loin ou de près, s'intéressent aux fermentations industrielles.

Nous le croyons appelé à un très légitime succès, et ce sera toute justice.

**Analyse générale des corps gras et cires**, par M. CHERCHEFFSKY, ingénieur-chimiste; avec préface de M. le Dr. Henriot, professeur à l'Ecole de physique et de chimie industrielle de Paris.

La littérature scientifique française est peu riche en ouvrages spéciaux traitant de l'analyse des corps gras: les uns, déjà anciens, ne peuvent plus servir de guides pour l'examen des matières complexes qui font l'objet des échanges internationaux, les autres, plus récents, correspondent à des préoccupations spéciales qui ont dominé l'exposé fait par l'auteur.

C'est ainsi que certains d'entre eux sont de véritables monographies où se trouvent soigneusement exposées les données concernant chaque espèce de matière grasse envisagée isolément, tandis que d'autres, se plaçant uniquement sur le terrain pratique, se sont efforcés de sélectionner et de relier entre elles les méthodes les plus utilisées ou les mieux connues.

L'ouvrage que vient de faire paraître M. Chercheffsky est tout différent. Pour le rédiger, son auteur a dû faire appel à des qualités d'analyste distingué et de polyglotte exercé, grâce auxquelles il nous présente un exposé rationnel et complet des nombreux efforts réalisés pour résoudre la délicate et difficile question de l'analyse des corps gras.

Les deux volumes qui le composent, forment, par leur ensemble, une véritable encyclopédie de l'analyse des corps gras, dans laquelle, savants, analystes et industriels, trouveront non-seulement l'exposé des procédés les plus connus, mais encore ceux d'entre eux qui, pour des raisons particulières, n'ont pas pris droit de cité parmi les spécialistes ou sont généralement inconnus dans notre pays.

Cette dernière partie présente un double intérêt: en premier lieu elle évitera aux chercheurs de dépenser inutilement leurs efforts dans l'étude de questions déjà traitées par d'autres; elle pourra aussi diriger leurs recherches dans de nouvelles voies. En second lieu, elle mettra entre les mains de l'analyste des procédés qui, bien que n'étant pas d'une application générale, pourront être utilement employés dans des cas particuliers où l'unique usage des procédés généraux serait susceptible de laisser place au doute.

De nombreux tableaux fournissent les termes de comparaison nécessaires dans chaque cas, et font de cet ouvrage, un livre très pratique qui rendra assurément de réels services.

Nous pensons ne pas trop nous avancer en lui prédisant un succès justifié à la fois par les efforts qu'il a dû coûter à son auteur, et par sa valeur personnelle.

G. HALPHEN.

**Les goûts accidentels dans les vins**, par L. MATHIEU, agrégé de l'Université, directeur de la station œnologique de Bourgogne à Beaune (Côte d'Or).

Dans cette brochure de vulgarisation, l'auteur examine les goûts accidentels des vins et leurs causes, ainsi que le traitement à adopter.

Les goûts des vins peuvent provenir du raisin, de l'extraction et du traitement des moûts, de la fermentation, de la conservation. — Ces divers accidents sont étudiés avec compétence et la brochure sera certainement lue avec intérêt.

**Tableaux synoptiques pour les analyses médicales.**

L. BROQUIN.

Cette méthodique collection des tableaux synoptiques résumant avec clarté les analyses médicales du sang, du suc gastrique, des calculs biliaires, et évitant au chimiste ou au pharmacien la lecture de longues descriptions, deviendra certainement le *vade-mecum* de ceux qui sont appelés à faire de semblables analyses. — Son format portatif, son cartonnage élégant contribueront à lui assurer le succès de ses aînés dans cette utile collection.



# PRIX-COURANT DES PRODUITS CHIMIQUES

SAUF VARIATIONS

Acétate d'alumine 8°	les 100 kil.	30
— de soude cristallisé	—	50
Acétone en touries 58°	—	175
Acide acétique crist.	—	150
— 80° B. G.	—	110
— 40° B. G.	—	60
— borique poudre	—	74
— cristallisé	—	69
— paillettes	—	84
— chlorhydrique 22° pur.	—	40
— 20/22° ordin.	—	8 50
— citrique	—	320
— fluorhydrique	—	175
— lactique 25°	—	650
— nitrique jaune 36°	—	31
— 40°	—	37
— blanc 36°	—	32
— 40°	—	38
— pur 36°	—	50
— 40°	—	60
— oxalique	—	80
— phénique cristallisé	—	145
— liquide ambré	—	35
— phosphorique blanc indust.	—	80
— picrique cristallisé	—	325
— sulfureux	—	8
— sulfurique 53°	—	5 75
— 60°	—	6 75
— 66° ordinaire	—	9 50
— 66° pur	—	35
— au soufre	—	16
— tartrique	—	280
Albumine d'œufs	le kilogr.	6
— du sang	—	2
Alcool pur 90°	l'hectolitre	26 50
— dénaturé 90°	—	45
Alun épuré	les 100 kil.	20
— ordinaire	—	14 50
— de chrome	—	40
Amidon en marrons	—	33
— de blé fleur	—	56
Ammoniaque du gaz 22°	—	35
— liquide 28/29°	—	60
— pure	—	80
Arséniate de potasse pharm.	le kilogr.	3
— de soude	—	80
Arsenic en poudre	les 100 kil.	40
Benzine cristallisable	—	60
— lourde industrielle	l'hectolitre	50
— type régie	—	60
Bi-carbonate de potasse	les 100 kil.	90
— de soude	—	30
Bi-chromate de potasse	—	78
— de soude	—	58
Bi-oxyde de baryum	—	130
Bi-sulfite de chaux 41°	—	10
— de soude 35°	—	16
Borax cristaux	—	42
— poudre	—	45
Borate de manganèse	—	175
Camphre en pains	—	560
Carbonate d'ammoniaque	—	105
— de soude cristallisé	—	10
— de magnésie	—	75
Carbure de calcium	les 100 kil.	60
Cérésine blanche	—	225
— ordinaire	—	200
— jaune	—	185
Céruse broyée surfine	—	60
— poudre fine	—	58
Chlorate de baryte	—	180
— de potasse	—	110
— de soude	—	115
Chlorure de baryum	—	20
— de calcium fondu	—	15
— desséché	—	30
— de chaux 105/110	—	22
— de zinc exempt de fer	—	»
— ordinaire	—	49

Chromate de potasse	les 100 kil.	155
Dextrine	—	54
Ether sulfurique 56°	—	125
— 60°	—	»
— 62°	—	130
— 65°	—	140
Gélatine blanche	le kilogr.	4 25
Glucose cristal.	les 100 kil.	60
— massé	—	60
Glycérine pure 30°	—	150
— blanche industrielle 28°	—	130
— blonde	—	115
Hyposulfite de soude photograph.	—	25
— cristallisé industriel	—	20
Indigo en pâte	le kilogr.	5
Iode	le kilogr.	33
Litharge en paillettes et poudre	les 100 kil.	46
Lessive de potasse 36°	—	55
— de soude 36°	—	35
Magnésie calcinée	le kilogr.	2 75
Manganèse en grains (oxyde)	les 100 kil.	30
— en poudre	—	25
— riche	—	35
Méthylène type régie	l'hectolitre	125
Minium	les 100 kil.	52
Naphthaline blanche	—	33
— paillettes	—	27
Nitrate de baryte	—	50
— de potasse	—	53
— de strontiane crist.	—	76
Nitrite de soude	—	80
Orpin	—	85
Orseille	—	65
Oxalate neutre de potasse	—	110
Oxychlorure d'étain	—	180
Oxyde de cuivre	—	225
— de fer noir	—	80
— rouge	—	33
Ozokérite	—	130
Paraffine raffinée	—	155
Permanganate de potasse	—	130
Phosphate de soude industriel	—	30
Potasse d'Amérique vraie	—	75
— caustique	—	78
— perlasse	—	53
Prussiate jaune de potasse	—	150
Sel ammoniac pour piles	—	70
— blanc	—	115
— de soude 90/92	—	16
— Solvay 80/85	—	24 50
Silicate de soude	les 100 kil.	12
— de potasse	—	23
Soude caustique 70/72	—	40
— purifiée	—	75
Soufre en canons	—	22
— fleurs	—	25
— précipité	—	132
Sulfate d'alumine	—	18
— de baryte	—	12
— de cuivre	—	60
— de fer cristallisé	—	8
— de magnésie	—	15
— de manganèse	—	100
— de nickel	—	175
— ammoniacal	—	140
Sulfate de soude neutre	—	8 50
— anhydre	—	90
— acide	—	7
Sulfate de zinc aiguilles	—	22
Sulfite de soude 35°	—	26
Sulfure d'antimoine	—	42
— de carbone	—	70
Sulfure de sodium	—	27
Sulfo-carbonate de potasse	—	52
Tannin à l'éther	le kilogr.	6 50
— à l'alcool	—	5
Tartre blanc crème	les 100 kil.	209
Verdet	—	165