

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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



HEMEROTECA  
MUNICIPAL  
MADRID

N° 463

TOME XIV

JUILLET 1903

## CINQUIÈME CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE DE BERLIN

Comme nous l'avions promis à nos lecteurs, notre numéro de Juillet est entièrement consacré au compte rendu du cinquième Congrès de Chimie, qui vient d'avoir lieu à Berlin; notre envoyé spécial, M. RAOUL ROCHE, a résumé toutes les communications qui pouvaient intéresser les abonnés de la *Revue de Chimie industrielle*.

Nous nous réservons de revenir dans les numéros suivants de la *Revue* sur quelques communications très intéressantes mais qui nous semblaient d'une actualité moins pressante que celles dont nous donnons aujourd'hui la primeur à nos lecteurs.

LA RÉDACTION.

### Les Hydrures métalliques

Conférence faite en séance plénière le 5 juin 1903, par  
M. H. MOISSAN.

Les connaissances sur les hydrures métalliques exposées par M. Moissan sont en grande partie nouvelles; au point de vue des applications il est bien évident que la question est encore dans l'enfance; c'est tout au plus si, au prix de grands efforts on a pu

préparer 400 ou 500 gr. de ces composés au laboratoire. L'avenir des hydrures est donc encore bien lointain, mais comme l'a dit le conférencier, lorsque l'on se reporte au premier travail d'*Hofmann* sur la distillation du goudron et qu'on considère le chemin parcouru depuis lors par cette industrie, on est obligé de convenir de l'importance fondamentale des premières recherches théoriques. Les applications industrielles en découlent aujourd'hui avec rapidité.

C'est en 1844 que WURTZ prépara le premier l'hydrure de cuivre par l'action de l'acide hypophosphoreux sur une solution de cuivre. En 1891 WINCKLER prépare quelques hydrures en réduisant certains oxydes par le magnésium dans une atmosphère d'hydrogène. En 1893, GUNTZ de Nancy prépare l'hydrure de lithium par l'union directe des éléments. En 1898 BARTLETT et RICE indiquent l'existence d'un hydrure d'argent obtenu par la réaction de WURTZ. A cette même époque M. Moissan prépara l'hydrure de calcium  $\text{CaH}_2$  par synthèse directe. C'est avec ce nouveau corps, très stable, ne possédant jusqu'à 500° qu'une tension de dissociation à peu près nulle, que l'on put effectuer un grand nombre de réactions intéressantes. Les hydrures alcalins de potassium, sodium, rubidium, césium furent obtenus par le même procédé: chauffage du métal dans un courant d'hydrogène pur. Ces composés sont sous forme de petits cristaux. Il convient de rappeler que MUTHMANN et KRAFT ont obtenu par le même pro-



cédé les hydrures de lanthane et de cerium, GAUTIER l'hydrure de strontium et GUNTZ l'hydrure de baryum.

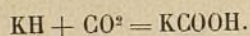
*Propriétés.* — Tous ces corps sont insolubles dans les dissolvants organiques anhydres: benzine, essence de térébenthine, éther, sulfure de carbone. En présence d'eau il y aurait naturellement attaque.

Chauffés dans le vide au rouge sombre ils se dissocient, ce qui permet d'en faire l'analyse avec facilité. Cette analyse indique pour les hydrures alcalins la formule générale MH.

Ce sont des corps extrêmement réducteurs: dans l'air et l'oxygène plusieurs s'enflamment spontanément, les autres brûlent avec incandescence. Avec le soufre et le phosphore la réaction est également très vive. Avec l'oxyde de plomb ou de cuivre la réduction se produit avec explosion vers 400° C. Au contact des acides oxydants même réaction violente. Avec les halogènes et leurs acides il y a également réaction spontanée et très vive.

Avec l'ammoniaque même à très basse température entre 0° et — 35° il y a mise en liberté d'hydrogène et production d'amidure. Avec l'acide formique il se produit des formiates et de l'hydrogène.

En résumé les hydrures métalliques possèdent de très vives affinités et sont d'un maniement difficile et parfois dangereux. Une des réactions les plus intéressantes que M. Moissan a effectuées est la synthèse des formiates par la combinaison directe à froid de l'acide carbonique et d'un hydrure alcalin:

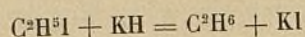


Mais pour que cette réaction ait lieu il est indispensable que le gaz renferme une trace de vapeur d'eau, même infiniment faible, par exemple la quantité de vapeur qui correspond à la tension de vapeur de l'eau à — 75°. En l'absence de vapeur d'eau elle peut encore avoir lieu mais il est nécessaire de chauffer l'hydrure à une température d'au moins + 42°. Il paraît donc que l'eau joue un rôle catalytique. La synthèse est très simple et totale. Elle peut se répéter avec les hydrures de rubidium, de césium, de lithium, calcium et strontium.

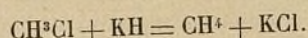
Avec l'anhydride sulfureux M. Moissan a pu réaliser la synthèse des hydrosulfites et l'étude des produits entrant en réaction lui a permis de vérifier l'exactitude complète de la formule  $Na^2S^2O^4$  indiquée par BERUTHSEN en 1880 qui autrefois a été l'occasion d'assez vives discussions scientifiques.

Une autre réaction intéressante a été fournie par certains composés organiques sodés ou chlorés. Ainsi

l'iodeure d'éthyle et l'hydrure de potassium donnent l'éthane:

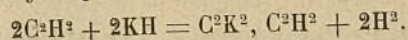


de même:



Le cyanogène fournit à froid de l'acide cyanhydrique et le cyanure correspondant.

L'acétylène passant sur l'hydrure de potassium fournit un acétylure acétylénique en même temps que de l'hydrogène libre:



Si nous chauffons maintenant légèrement cet acétylure acétylénique, l'acétylène se dégage et nous obtenons du carbure de potassium. En partant des différents hydrures on arrive très facilement par cette réaction aux carbures correspondants. Cependant il ne faut pas oublier que ces réactions peuvent être violentes et que les carbures sont d'un maniement parfois dangereux.

En résumé les hydrures alcalins et alcalino-terreux sont des composés bien définis, cristallisés, possédant de puissantes propriétés réductrices, permettant d'obtenir avec l'anhydride carbonique la synthèse des formiates, et avec l'anhydride sulfureux la synthèse des hydrosulfites. Ils fournissent avec l'acétylène un moyen d'obtenir les carbures alcalins et alcalino-terreux, enfin avec l'eau ils dégagent de l'hydrogène et forment des oxydes hydratés.

De cette constatation que les hydrures ne conduisent pas l'électricité, M. Moissan conclut qu'ils diffèrent sensiblement des alliages métalliques, quoique l'hydrogène soit considéré comme un métal, il ne semble pas jouer ce rôle dans ces composés. On sait d'ailleurs depuis les expériences de Dewar que l'hydrogène liquide conduit mal l'électricité.

Cet exposé très intéressant des propriétés des hydrures et des nouvelles recherches de M. H. Moissan a été accueilli par les applaudissements répétés des membres du Congrès qui ont manifesté ainsi en quelle estime est tenue à l'étranger la science française en la personne de son représentant si autorisé M. Moissan.

### Coup d'œil rétrospectif sur le procédé de la soude à l'ammoniaque

Conférence faite à la 2<sup>e</sup> séance plénière du 3 juin 1903, par M. Ernest SOLVAY.

La conférence faite par M. E. Solvay est une leçon et un exemple pour les industriels et les théoriciens.



Il y a exactement 40 ans qu'il fondait sa première usine en Belgique après des débuts bien obscurs et bien des difficultés. C'est en essayant de fabriquer du sesquicarbonate d'ammoniaque qu'il imagina fortuitement la réaction connue qui donne naissance à la soude. Il prit un brevet le 15 avril 1861, mais au moment de sa mise en pratique quelle ne fut pas sa stupéfaction de découvrir que cette réaction avait été signalée et brevetée précédemment par TURCK-DYAR et HEMMING. En réalité cette réaction était connue depuis fort longtemps et l'histoire montre que personne n'avait pu ou su en tirer parti. Il semble que ce soit FRESNEL, l'illustre opticien français qui l'ait le premier découverte. Mais, après avoir consulté les chimistes les plus éminents de cette époque — on était alors tout au procédé Leblanc — Fresnel abandonna son idée.

Par la suite, en Allemagne et en Angleterre on signale la réaction, on fait des essais, prend des brevets, on monte çà et là quelques usines mais toujours sans succès. MUSPRATT, le grand industriel anglais, y engloutit 200.000 francs. Beaucoup d'autres chimistes et industriels, GRIMES, GOSSAGE, DYAR et HEMMING, BOWKER et enfin DEACON l'illustre fabricant anglais tentent d'utiliser industriellement la réaction, mais les plus gros écueils qu'ils rencontraient dans la pratique étaient les pertes d'ammoniaque et l'imperfection de l'outillage mécanique d'où résultait, non pas l'impossibilité de fabriquer mais celle de lutter de prix avec la soude Leblanc.

En 1854, SCHOELSING, en France, prit également un brevet et s'adjoignit plus tard ROLLAND. Ils fondèrent une usine à Puteaux, près Paris, avec des appareils continus et cependant, cette fois encore malgré des sacrifices pécuniaires considérables et pour diverses raisons, parmi lesquelles des difficultés fiscales, l'usine de Puteaux dut fermer.

Fallait-il attribuer ces échecs persistants depuis près d'un demi-siècle à un vice constitutionnel? Beaucoup se seraient découragés et il y a dans la ténacité de Solvay un grand enseignement pour l'industrie; il avait une foi ardente et des idées neuves. Il sut convaincre M. PIMZ et c'est ainsi malgré l'avenir et le passé peu engageants que fut fondée, au capital modeste de 136.000 francs, la Société Solvay et Cie à Couillet en 1863, qui devait 40 ans plus tard alimenter presque exclusivement le monde entier de soude.

Dès 1865 commença pour Solvay la lutte de tous les instants, les remaniements, les perfectionnements incessants des appareils, la série d'accidents inhé-

rents à toute installation nouvelle. En 1866 l'usine produisait 1.500 k. par jour, en 1867 elle distribuait son premier dividende — 5 0/0 — et en 1869 elle doublait ses constructions. Dès lors l'essor fut de plus en plus rapide.

En 1872, un anglais *L. Mond* qui traitait les marcs de soude Leblanc, prévoyant l'avenir réservé à cette industrie dès lors condamnée et ne voulant pas voir son usine coulée avec elle, s'entend avec Solvay et fonde à NORTHWICH une usine sur le modèle de *Couillet*, en face d'une usine Leblanc. De ce moment, ce fut la guerre à outrance entre les deux procédés.

Pendant ce temps *Couillet* s'était de plus en plus développé et en 1873 l'usine sœur de *Dombasle* était édiflée, et le procédé Leblanc, atteint dans sa situation économique sur le marché recevait un coup dont il ne pouvait et ne devait se relever. Né avec le siècle il devait mourir avec le siècle par l'installation sur le marché de la baisse graduelle et de la surproduction. La morale de cet historique écourté est que « de même que la concurrence vitale des êtres organisés assure la survivance du plus apte, de même notre industrie devait survivre à ses concurrents. Elle le devait parce que son succès futur reposait sur ce fait fondamental que nous obtenions de la soude à l'état solide par une réaction à froid, en partant de la saumure liquide fournie presque gratuitement par la nature, tandis que la méthode Leblanc exigeait au départ le chlorure de sodium à l'état solide pour n'obtenir le carbonate de soude qu'à l'état liquide et après des réactions à haute température.

« De plus, notre procédé était destiné à devenir entièrement continu et mécanique et enfin il donnait une soude précipitée, très pure, qui devait être demandée de plus en plus par l'industrie.

« Aujourd'hui le temps a consacré la valeur du procédé industriel de la soude à l'ammoniaque, mais il pouvait sembler difficile de se persuader dès le début qu'il dût en être ainsi.

« Deux facteurs, Messieurs, ont concouru au succès : ce sont, je crois la foi, qui m'animait et certainement le travail de tous mes collaborateurs et surtout de mon vénéré frère qui partageant ma propre confiance ont appliqué leur dévouement à la construction de l'édifice industriel que vous connaissez. Nous avons travaillé sans relâche en imposant à nos intelligences un progrès continu et à notre courage un but sans cesse plus éloigné, car l'industrie est une bataille perpétuelle où périssent bientôt ceux qui sommeillent et qui fait dominer au contraire ceux



qui luttent avec confiance et sans trêve, en s'appuyant sur des principes vraiment rationnels. »

De ce qui précède il est bon de retenir qu'il ne faut jamais abandonner une bonne idée, dans laquelle on a foi et confiance. Le difficile est souvent de distinguer avec perspicacité cette bonne idée, en un mot de départager le bon grain de l'ivraie. L'homme de science pure est quelquefois trop rigoureux dans ses jugements : c'est ainsi que THÉNARD découragea FRESNEL et que STAS, l'illustre compatriote de SOL-

VAY, déclara au début le procédé trop délicat pour l'industrie ! Il est vrai que les inventeurs ont souvent le défaut contraire, l'optimisme.

« A défaut d'intérêt actuel, a dit M. SOLVAY, je satisferai sans doute la curiosité de quelques-uns d'entre vous et je donnerai une leçon de choses aux inventeurs qui abondent autour de moi ».

Voici, pour terminer, quelques chiffres qui résument éloquentement l'histoire de l'industrie de la soude :

#### Production mondiale de la soude depuis 1850.

ANNÉES	PRODUCTION MONDIALE	SOUDE Leblanc	SOUDE à L'AMMONIAQUE	PRIX de la TONNE
	tonnes	tonnes	tonnes	francs
1850.....	150.000	150.000	0	700 (?)
1863.....	300.000	300.000	0	450 (?)
1864-68.....	375.000	374.700	300	400
1869-73.....	550.000	547.000	2.600	280
1874-78.....	525.000	495.000	30.000	280
1879-83.....	675.000	545.000	136.000	170
1884-88.....	800.000	435.000	365.000	120
1889-93.....	1.023.000	390.000	633.000	115
1894-98.....	1.250.000	265.000	985.000	110
1902.....	1.760.000	150.000	1.610.000	110

#### Etat actuel de l'industrie de l'acide sulfurique en Europe

Par M. le professeur G. LUNGE, Zurich

Dans cette intéressante revue des progrès réalisés dans l'industrie de l'acide sulfurique, le professeur LUNGE, dont la compétence en la matière est universellement reconnue, ne s'occupe que des innovations qui ont été faites depuis le dernier congrès de 1900. Pour ce qui est antérieur il nous renvoie au compte rendu de M. L. PIERRON lu en 1900 à Paris, lequel est excellent.

Les matières premières sont toujours les mêmes, cependant l'Angleterre utilise de plus en plus le soufre pur de Sicile, surtout à cause des empoisonnements causés par l'arsenic renfermé dans des bières fabriquées avec du glucose obtenu avec de l'acide sulfurique renfermant de l'arsenic. Au contraire le soufre est de moins en moins employé en

Allemagne et aux Etats-Unis. Il n'est pas à craindre que les pyrites ne deviennent insuffisantes : on en brûle 1 million de tonnes par an en Espagne sans en récupérer l'acide sulfureux !

L'acide azotique, agent indispensable à la fabrication de l'acide sulfurique a pu être préparé récemment d'une façon toute nouvelle : en Amérique on prépare maintenant des azotates par assimilation de l'azote atmosphérique par un nouveau procédé électrique. Mais ce procédé est encore à l'état embryonnaire puisqu'il ne donne pas des nitrates purs, mais un sel souillé de nitrite. Ce dernier composé étant toxique pour les végétaux, le produit de cette nouvelle industrie ne peut servir comme engrais. D'autre part ces sels ne sont pas facilement transportables, à cause de leur hygroscopicité. M. LUNGE a prouvé qu'en chauffant ces sels, nitrate de chaux ou nitrate de magnésium dans un courant d'air surchauffé on peut en extraire tout l'azote nitrique et le récupérer



sous forme d'azotate. M. LUNGE s'occupe actuellement de l'étude de ce procédé.

Les fours à pyrites n'ont pas subi de transformations sensibles. A côté des fours du type MALÉTRA on commence à employer les fours mécaniques MAC DOUGALL, de forme américaine, les fours HERRESHOFF, dont l'axe est refroidi par l'air où les fours FRASCH refroidi à l'eau. Le grand inconvénient de ces fours réside dans les quantités énormes de poussières qu'ils produisent. On y remédie par l'emploi de grandes chambres, en ralentissant la marche des gaz. On emploie aussi des appareils centrifuges comme l'a fait O'BRIEN, qui servent aussi à retenir les poussières.

En ce qui concerne les chambres de plomb, M. LUNGE constate que c'est en France qu'elles ont atteint leur plus grande perfection. On y a généralement adopté le seul procédé donnant de bons résultats : l'introduction de l'eau froide pulvérisée selon la méthode de SPRENGEL et l'introduction de l'air. En Autriche, à Aussig, ainsi que dans quelques fabriques allemandes on a adopté également ce système. Ce sont toujours les fabriques françaises qui, avec le même volume de chambres, produisent la plus grande quantité d'acide, mais c'est surtout en Allemagne qu'on se montre favorable à une réforme hardie du vieux procédé des chambres de plomb, sans toutefois accepter le procédé par contact. Ainsi les chambres tangentielles de TH. MEYER commencent à se répandre et elles auront de plus en plus d'adhérents au fur et à mesure que l'on travaillera plus avec des injections d'eau pulvérisée et de l'air. Les tours de M. LUNGE sont également très en faveur dans l'industrie puisqu'il a été délivré à la date de mars 1903 142 tours, avec 23.138 plaques. Ces tours diminuent sensiblement le volume des appareils. Une seule chambre de plomb et 3 à 4 de ces tours suffisent. Les frais d'amortissement sont donc minimes. Les tours de GLOVER et de GAY LUSSAC n'ont pas éprouvé d'améliorations appréciables. La théorie chimique des réactions des chambres de plomb n'a pas non plus été modifiée. M. LUNGE estime qu'il est nécessaire d'étudier les réactions intermédiaires, au lieu de se reposer sur la phrase si commode de la catalyse et tous les théoriciens ayant l'amour de la vérité scientifique doivent penser comme lui : Qu'est-ce en effet que le mot « catalyse » si ce n'est un héritage de la chimie — enfant de la première moitié du dernier siècle ; une explication qui n'en est pas une et que l'on donne pour éviter d'avouer qu'on ne sait pas...

L'épuration de l'acide sulfurique pour éliminer l'arsenic a été beaucoup discutée ; elle se fait toujours par l'hydrogène sulfuré. Dans les appareils de concentration, la cuve ZANNER est à signaler : on la pose sur les canaux des gaz des fours qui concentrent ainsi l'acide sans aucune dépense de combustible. Parmi les appareils en platine, c'est la cuve HAERAEUS en platine-or qui prévaut, mais en même temps les appareils KESSLER se répandent de plus en plus ainsi que l'ingénieux four « Radiator » du même inventeur.

L'industrie du monohydrate par action frigorifique (procédé Lunge-Griesheim) a été la première victime des procédés de production de l'acide sulfurique par contact. Le premier qui a produit de l'acide par contact fut M. PEREGRINE PHILLIPS, un anglais, en 1831. En 1875 c'est A. WINCKLER qui provoque l'étude à nouveau de ce procédé et c'est KNIETSCH, directeur des fabriques de *Ludwigshafen* qui, dans ces huit dernières années, l'a introduit dans l'industrie d'une façon effective.

Il y a deux procédés en usage : l'un travaille au platine, l'autre au peroxyde de fer. On ne peut encore dire lequel prévaudra. Les fabriques d'explosifs emploient avec avantage l'acide produit par ces procédés, pour la reconcentration de leurs acides, ainsi que les fabriques de couleurs d'aniline.

Le prix de revient de l'acide concentré est moindre par le procédé de contact, mais l'immense quantité d'acide utilisé à la fabrication des superphosphates, qui ne nécessite point une concentration élevée est produite à meilleur marché par les chambres de plomb. Si celles-ci sont construites avec les appareils nouveaux, tirage mécanique, tours à réaction et fonctionnent avec de l'eau pulvérisée et de l'air, elles peuvent très bien concurrencer encore le procédé de contact pour la production d'un acide de 55 à 60° Bé. Mais pour la production de l'acide de haute concentration c'est ce dernier procédé qui possède l'avantage.

La statistique nous apprend que l'industrie de l'acide sulfurique est toujours l'industrie prépondérante de la chimie ainsi qu'il ressort des chiffres de production suivants :

Grande-Bretagne,	1.100.000 tonnes
Allemagne,	880.000 —
Etats-Unis,	870.000 —
France,	500.000 —
Italie,	200.000 —
Autriche-Hongrie,	200.000 —
Belgique,	164.000 —
Russie,	125.000 —
Japon,	50.000 —



Il existe en outre des usines dans d'autres pays, en Espagne dans les états scandinaves, mais la production n'en est pas évaluable.

### L'acide sulfurique aux Etats-Unis Revue des progrès réalisés depuis 1900

Par M. Edward HART, d'EASTON, Pa.

La période commençant en 1900 a été remarquable pour l'industrie de l'acide sulfurique dans ce pays : 1° elle a vu la création d'une firme commerciale basée sur le procédé de contact ; 2° d'une plus grande attention apportée aux détails de construction et aux principes du procédé il est résulté un meilleur rendement et une consommation moindre en acide nitrique d'une façon générale dans toutes les usines ; 3° L'accroissement du nombre des fabriques ainsi que de l'importance des fabriques existantes a été énorme.

*Procédé de contact.* — En 1899 SCHROEDER GRILLO vendait son brevet à la *New-Jersey Zinc Co* et en 1900 la première usine de ce système fonctionnait. La matière première est de la blende très riche en arsenic grillée dans des fours *Grillo Rhenania*. Au début on eut de très mauvais résultats, mais bientôt on améliora le procédé en purifiant le gaz, en écartant autant que possible les pyrites trop riches en arsenic et il devint de plus en plus satisfaisant. D'autres usines fonctionnent en Californie et dans d'autres parties des Etats Unis pour diverses pyrites. Beaucoup de ces usines ont doublé leurs bâtiments depuis la création. Il en existe une également à Mexico ; à Buffalo, la « *Verein Chemischer Fabriken* » de Mannheim utilise l'oxyde ferrique comme catalyseur.

Les brevets relatifs à la technique du procédé de contact qui ont été pris aux Etats-Unis sont ceux de la *New-Jersey Zinc Co* :

11 mars 1902, n° 695.180.

14 octobre 1902, n° 711.186-711.187-711.188.

et ceux de la *General Chemical Co* :

28 janvier 1903, n° 719.332-719.333.

Des rapports concernant le procédé de contact ont été lus à la *Society of Chemical Industry*, section de New-York par MM. FRANZ MEYER, Dr REECE et GEO. C. STONE.

*Chambres de plomb.* — En 1901 a été faite la première installation du système tangentiel de MEYER par la GRIFFITH and BOYD WORKS de Baltimore, avec beaucoup de succès et d'autres installations sont en cours d'exécution.

L'usage de bacs entre la tour de GLOVER et la pre-

mière chambre et à la sortie de la tour de GAY-LUSSAC est en faveur croissante. Des installations de bacs en fonte ont aussi été faites immédiatement à la sortie des fours et avant la tour de GLOVER.

Des surfaces de condensation refroidies à l'air et à l'eau sont communément employées entre les chambres de plomb.

Le nouveau fourneau du type MAC DOUGALL, inventé par A. O'BRIEN de Richmond a donné les meilleurs résultats.

La construction de la tour de Gay-Lussac a reçu des améliorations. On en accouple maintenant deux en tandem, d'une façon presque générale.

On constate en moyenne pour une livre de pyrite l'emploi de 10 à 12 pieds cubes de chambre et une production de 95 à 97 0/0 de l'acide sulfurique théorique avec une consommation qui n'excède pas 3 0/0 en nitrate de soude du sulfure brûlé.

Suit une liste des usines à acide sulfurique bâties depuis 1900 ou agrandies, avec l'indication de la capacité de chambre et de leur installation. Nous n'en relevons pas moins de 37 dont la capacité varie entre 75.000 et 450.000 pieds cubes. La capacité totale des 37 usines est de 6.537.000 pieds cubes correspondant à 1.853.000 mètres cubes (1).

### L'état actuel de la fabrication du caoutchouc

Par C. O. WEBER (Manchester).

L'industrie du caoutchouc, dans ses méthodes de travail est actuellement tout à fait comparable à l'industrie du fer et de l'acier. Elle repose presque exclusivement sur la technique mécanique. Les méthodes chimiques de travail n'y jouent qu'un rôle secondaire sauf en ce qui concerne la vulcanisation. Cependant dans ces dix dernières années l'industrie a appelé à son aide, avec une tendance de plus en plus marquée des procédés chimiques perfectionnés et cela d'autant plus que la chimie est capable maintenant de rendre de grands services dans l'obtention du caoutchouc brut.

Ceci nous amène directement à parler des matières premières de l'industrie du caoutchouc, parmi lesquelles le caoutchouc brut est à citer en toute première place. Tandis qu'autrefois le fabricant se préoccupait fort peu de l'obtention de ce caoutchouc brut il y attache aujourd'hui la plus grande importance. Il est devenu plus ou moins certain que, avec le temps, la capacité de production naturelle du caout-

(1) Un pied cube = 0m3048 × 0,3048.



chouc brut devait devenir insuffisante, et que, même la fabuleuse richesse du district de l'Amazonie en caoutchouc devait être considérée, en pratique comme aussi inutile que les énormes quantités d'or inextractibles renfermées dans les océans. D'autre part on s'est aperçu que la culture rationnelle de l'arbre à caoutchouc et son exploitation bien conduite pouvait permettre de porter sur le marché des produits d'une pureté et d'une qualité de propriétés physiques inconnues chez les produits naturels. Il y a bien eu dans cette voie de gros déboires, mais on peut affirmer cependant, dès maintenant que la culture du caoutchouc a franchi la période des tâtonnements pour entrer définitivement dans la période de production commerciale. Il existe maintenant dans les états de l'Amérique du Sud, de l'Amérique centrale, au Mexique, dans les îles de la Malaisie, à Ceylan, à Java d'énormes surfaces où l'on cultive l'HEVEA, le CASTILLOA, le FICUS et qui depuis ces dernières années ont commencé à approvisionner le marché. Il n'en va pas de même dans les pays africains à caoutchouc ; là, malgré les ordonnances, restées entièrement lettre morte, on pratique encore cette honteuse exploitation qui n'est autre chose qu'une destruction et qui ravage des forêts immenses. Dans les colonies allemandes de l'est et de l'ouest africain se trouvent des cultures de caoutchouc de grande valeur plantées d'arbres à gomme du pays ou d'espèces étrangères. Les grands efforts faits dans cette voie sont dus en grande partie à la collaboration du Dr Preuss directeur de la station botanique de Kameroun. Cependant ces efforts en sont encore à la période expérimentale et non à celle de production.

La production mondiale, correspondant d'année en année à la consommation croissante n'a cessé d'augmenter. En général on a observé une diminution de la qualité de la matière brute, malgré une augmentation inconnue à ce jour des prix. Ceci est très particulier pour la meilleure sorte de caoutchouc, le caoutchouc para. Il y a seulement 15 ans la perte au lavage de la fine para était rarement de 10 à 12 0/0 il y a 10 ans elle s'élève de 12 à 16 0/0 et dans ces dernières années on la trouve de 15 à 20 0/0. Pendant ce temps, la qualité si bonne et si recherchée Columbia vierge a complètement disparu et les sortes de l'Amérique centrale sont devenues extraordinairement mauvaises en même temps que plus rares. La sorte « Madagascar » autrefois presque semblable à la sorte « para » est également devenue très rare et très mauvaise, de même sans exception de tous les caoutchoucs de l'ouest indien et de l'archipel indien.

Au contraire les produits de l'Afrique ont conservé à peu près leur qualité, ce qui doit être attribué aux ordonnances du Congo, lesquelles par cela même ont rendu un très grand service.

Mais aujourd'hui l'art du fabricant de caoutchouc consiste essentiellement en ceci : obtenir un produit répondant à un certain but en employant le minimum de *caoutchouc* véritable. C'est pourquoi nous trouvons dans cette industrie que l'on utilise d'énormes quantités d'autres matières premières. Parmi celles-ci se trouvent celles que l'on désigne communément sous le nom de *factices*. Celles-ci s'obtiennent par l'action du soufre entre 130 et 150° C. sur les glycérides des acides gras non-saturés (huile de lin, de ricin, de maïs, de coton, de raves, etc.) ou par l'action du chlorure de soufre sur les mêmes huiles à froid. Ces factices, d'après leur origine, sont bruns, ou presque blancs et d'une élasticité très grande à la compression, mais leur élasticité à la traction est très faible parce qu'ils ne possèdent qu'un faible pouvoir cohésif. L'avantage de leur emploi en mélange avec le caoutchouc réside en ce que, de faible densité eux-mêmes, ils n'élèvent que faiblement le poids spécifique du mélange. Il est évident que leur emploi ne contribue pas à la qualité des objets manufacturés et leur communique souvent des propriétés désagréables. Presque toujours d'ailleurs leur emploi réside dans la nécessité d'abaisser les prix. Je tiens leur emploi dans les caoutchoucs exposés à de hautes pressions de vapeur tout simplement pour criminel et il est malheureusement trop fréquent, car ces produits, sous l'influence de la vapeur d'eau à haute tension subissent une décomposition très rapide qui n'est autre chose qu'une saponification.

Dans ces derniers temps, l'emploi des factices a sensiblement diminué car l'on trouve à présent dans le caoutchouc régénéré du vieux caoutchouc vulcanisé une substance incomparablement meilleure pour diminuer le prix du caoutchouc mélangé. La préparation du caoutchouc régénéré repose sur ce fait que, en chauffant le caoutchouc vulcanisé sous une haute pression, ou avec certains dissolvants, il se retransforme en une masse plastique, qui peut à nouveau être vulcanisée. Il n'y a donc pas dans cette action une véritable dévulcanisation du caoutchouc comme on l'a cru, mais malheureusement et simplement une transformation de celui-ci en une masse plastique. La revulcanisation est possible, puisque le caoutchouc vulcanisé constitue encore un produit chimique non-saturé, mais comme, par suite de la saturation de plus en plus complète du caoutchouc son



indifférence chimique croit, et que le caoutchouc régénéré et revulcanisé se sature de plus en plus, la régénération n'est pas possible à tous les degrés, et il est nécessaire de faire des mélanges de caoutchouc vieux et de gomme nouvelle. La récupération industrielle des produits usés dans cette industrie est donc loin de présenter la perfection de certaines autres récupérations dans la grande industrie telle celle de Weldon. Il nous apparaît que l'emploi du caoutchouc régénéré est parfaitement légitime et le meilleur des procédés de mélanges utilisés par les fabricants.

L'industrie du caoutchouc fait un très grand usage de substances minérales, mais ce serait une grosse erreur de croire que ces produits minéraux soient employés dans le but de diminuer les prix de revient et aient pour résultat un abaissement de la qualité des produits. Dans un très grand nombre de cas l'emploi de ces substances est d'une absolue nécessité, dans le but d'obtenir des caoutchoucs ayant des propriétés définies. Ceci est spécialement le cas pour l'oxyde de zinc, l'oxyde de plomb, le pentasulfure d'antimoine, celui-ci souvent considéré, à tort, comme un moyen de vulcanisation. Après les corps précités viennent la craie, le spath pesant et le lithopone. La magnésie, le carbonate de magnésie et de chaux qui en général servent comme moyens de durcissement s'emploient seulement en faible quantité. Un certain nombre de pigments sont uniquement employés comme colorants ; ce sont surtout le vermillon, le soufre doré d'antimoine, et toutes les sortes d'oxyde de fer et de noir de fumée.

Une faible addition de goudron durci par chauffage avec des mélanges poisseux de colophane, d'huile de lin, de vaseline et d'huiles minérales est assez fréquemment pratiquée pour faciliter le travail mécanique du caoutchouc. Ces mélanges jouent, surtout dans la fabrication des objets tournés un rôle très utile. La paraffine trouve également un emploi avantageux dans les caoutchoucs mélangés pour fabriquer des isolateurs.

Je ne veux pas tout d'abord m'étendre sur l'importance de l'emploi du soufre et du chlorure de soufre dans cette industrie. Si la découverte de l'action spécifique de ces corps sur le caoutchouc a permis un grand développement de cette industrie, il n'est pour le moment pas encore apparu que l'effet désigné sous le nom de vulcanisation puisse être obtenu par d'autres moyens. Il ne semble pas impossible qu'il s'agisse ici d'une action spécifique, qui ne soit possible que par la présence du soufre comme il en va pour la teneur en carbone de l'acier.

Malheureusement il ne m'est pas possible ici de m'étendre sur cet intéressant parallèle, entre la carburation de l'acier et la vulcanisation du caoutchouc.

Ce qui est peut-être le plus caractéristique dans cette industrie, c'est l'état de retard ou en sont les méthodes de travail utilisées, lesquelles sont encore les mêmes qu'il y a 40 ans. Là se manifeste bien la nécessité d'étudier chimiquement le caoutchouc de plus près qu'on ne l'a fait jusqu'à présent afin de donner à cette industrie l'essor et la perfection qu'elle réclame.

Dans la machine à laver le caoutchouc bien connue, il n'y a aucune amélioration à signaler. On la construit en de plus grandes dimensions qu'autrefois et c'est tout, ce que je tiens pour une très douteuse amélioration. Les masticateurs Hancock autrefois très employés sont devenus très rares. A leur place on utilise les cylindres mélangeurs de Hancock. Ceux-ci se composent de deux cylindres horizontaux tournant avec une certaine vitesse. Là aussi il y a tendance à augmenter les dimensions, surtout en Amérique où l'on construit des machines monstres. En Angleterre on a des machines à 3 cylindres système Wickschen.

Quelques améliorations ont été faites depuis 10 ans dans les machines à faire les tubes et les presses à vulcaniser, correspondant à la demande plus grande de ces articles. Dans les machines spéciales il faut citer la machine de Hille à ballons, qui forme un ballon d'une feuille carrée de caoutchouc en une seule opération, la machine Frankenstein et Lysts pour les gommes, celle de Frankenburg pour la récupération du dissolvant employé pour la manufacture des gommes. A signaler aussi la machine de J. H. Doughty pour la fabrication des pneus d'automobiles, dans laquelle sous une énorme pression et à une température de 180°C, la vulcanisation a lieu en 6 minutes. Du même inventeur il existe une autre machine pour la vulcanisation et la préparation de chaussures en caoutchouc également en 6 minutes; cette machine a déjà beaucoup fait parler d'elle.

Dans le dernier voyage que l'auteur a fait aux Etats-Unis il a vu une de ces machines en travail ; la forme de chaussures que l'on désire est exécutée d'une façon parfaite. C'est seulement à l'usage que l'on pourra reconnaître si cette machine donne toutes les satisfactions qu'elle semble promettre.

Les machines pour pneus et tubes à gaz en Europe sont en possession de la firme Dunlop.

Pour l'isolement des fils électriques, les machines



proviennent toutes d'Angleterre. Elles procèdent de deux principes : ou bien enveloppement du fil conducteur par une bandelette de gomme, ou bien par pression de celui-ci entre des cylindres cannelés.

En Amérique on opère par pression et noïement du fil dans un bain de gomme, ce procédé donne souvent de mauvais résultats avec les bonnes qualités, mais pourtant de bons résultats avec les qualités bon marché auxquelles il s'approprie parfaitement.

Chaque pays possède en caoutchouc manufacturé ses spécialités. Dans tous, on observe malheureusement des falsifications très regrettables tendant toutes à l'abaissement des prix. La qualité moyenne des objets est la plus faible en Amérique, meilleure en Allemagne et tout à fait supérieure en Angleterre. Cependant il n'y a aucune comparaison à établir pour les chaussures en caoutchouc que l'Amérique fabrique maintenant avec une perfection inconnue dans les autres pays.

L'auteur termine par un court aperçu sur la chimie du caoutchouc. Il proteste contre l'appellation barbare « caoutchouc » ; le mot anglais : india Rubber, ni la désignation allemande : Gummi, qui ne veut rien dire ne le satisfont pas. L'auteur a proposé et propose à nouveau le nom de *polyprene* qui lui paraît préférable parce qu'il est scientifique et exact et englobe tous les polymères de l'isoprène.

Nos connaissances actuelles sur la nature chimique du caoutchouc sont en résumé les suivantes :

1° La plupart des sortes de caoutchouc se composent de carbures d'hydrogène de la formule empirique  $C^{10}H^{16}$  ;

2° Le poids moléculaire du caoutchouc qui a été recherché à plusieurs reprises est un polymultiple du terpène ;

3° Des propriétés du caoutchouc vis-à-vis des halogènes ainsi que de la détermination du pouvoir de réfraction et de dispersion il résulte que le caoutchouc renferme pour chaque groupe  $C^{10}H^{16}$  trois groupes « éthyle » ;

4° Mais de ceci, il résulte cette considération qu'il ne peut exister une combinaison cyclique du carbone dans le caoutchouc, mais au contraire une chaîne ouverte. Ceci trouve un appui dans les recherches du professeur Harries sur les produits d'oxydation du caoutchouc ;

5° Toutes les combinaisons par addition du caoutchouc avec les halogènes ou les acides halogénés obtenues jusqu'à présent sont d'une nature colloïdale très accentuée ;

6° Les produits d'addition du caoutchouc avec l'acide nitreux et le peroxyde d'azote ne renferment plus la molécule si complexe du caoutchouc ; ce sont des produits d'addition de di-terpènes de nature oléfinique. L'avenir nous apprendra sans doute, si, comme le pense le professeur Harries, ceux-ci sont des myrcène-dérivés ;

7° Dans le caoutchouc vulcanisé on trouve des produits d'addition soit du soufre, soit du chlorure de soufre. Par l'élévation de la teneur en soufre combiné le caoutchouc perd son élasticité, tandis que sa dureté et sa solidité en même temps que son indifférence chimique augmentent. La gomme dure représente le produit d'addition saturé du caoutchouc et du soufre ;

8° Dans les arbres à caoutchouc, ainsi que dans le suc de ces arbres, le caoutchouc n'est pas renfermé en nature. Le suc est une émulsion aqueuse d'une substance légèrement fluide, de laquelle se forme le caoutchouc, par un processus spontané, ou par une polymérisation. Par extraction très soignée avec de l'éther pur, qui ne dissout pas le caoutchouc on peut isoler cette substance du suc de l'arbre à caoutchouc. Les solutions concentrées jusqu'à 15 0/0 ne possèdent qu'une faible viscosité, se conservent dans l'obscurité pendant fort longtemps mais se polymérisent presque instantanément en dégageant une forte quantité de chaleur en présence d'une trace d'acide formique.

Si les connaissances chimiques sur le caoutchouc ne sont pas plus étendues, cela tient en partie à la grosse difficulté que présente sa manipulation en raison de sa nature même. Cependant ces connaissances ont augmenté dans ces dernières années et nous ne doutons pas que de l'étude approfondie de ces questions il doive résulter pour cette industrie si intéressante une grande amélioration.

### L'état actuel de l'industrie des cyanures

PAR G. BEILBY (Glasgow)

Durant ces derniers mois il s'est produit un très intéressant changement dans l'industrie des cyanures. Pendant longtemps le prix du cyanure avait été réglé par un groupe d'industriels allemands et anglais. Cet arrangement était très favorable pour certains fabricants étrangers qui étaient dans la situation agréable de coter leur prix au-dessous du cours combiné. Aussi longtemps que ces derniers usèrent de cet avantage avec modération les fabricants asso-



ciés laissèrent les choses en l'état ; mais par la suite, quand il devint évident que certains abusaient de cet avantage, l'association fut dissoute volontairement et le prix courant s'établit de lui-même par l'offre et la demande sur le marché.

Pour beaucoup d'eux il a depuis longtemps été évident que par le procédé de sélection naturelle, un certain nombre de fabricants étaient destinés à disparaître, comme seul remède à la surproduction et l'événement de décembre, à cet égard, est une anticipation de quelques mois sur l'inévitable lutte.

Dès le début, cette industrie a été enveloppée dans un certain mystère, ce qui a amené comme résultat, dans l'esprit de quelques-uns, une importance exagérée qu'elle ne comporte pas. Le trafic total de l'Europe n'a jamais excédé 600.000 livres sterling par an et le profit net total, dans les meilleures années, fut probablement plutôt au-dessous qu'au-dessus de 100.000 livres sterling. Mais, pour les mal-informés, il est apparu un véritable Eldorado à exploiter ! Comment expliquer autrement le succès des inventeurs de procédés pour recueillir chez les capitalistes les centaines de mille livres pour l'exploitation de brevets inexploitable. On peut estimer que la Grande-Bretagne seulement a dépensé dans cette voie sans aucun fruit 400.000 livres sterling.

L'histoire en est si peu connue d'une façon exacte que je me propose de la relater ici brièvement, dans le seul but de définir clairement la position actuelle.

On peut envisager dans cette histoire deux côtés distincts : celui qui a trait à la consommation, celui qui se rapporte à la production.

L'existence de l'industrie moderne dépend de l'usage des solutions de cyanures pour l'extraction de l'or et de ses minerais. Depuis 12 à 13 ans ce procédé a pris une extension croissante dans les différentes parties du monde où l'on rencontre de l'or.

En 1898 je publiais des chiffres de la production de l'or par le procédé au cyanure (*Journal of the Soc. of Chem. ind.*, XVII, p. 130) ; en 1900 j'ai complété ces chiffres par les comptes rendus officiels de la « Cassel gold Extracting Company ». Voir ces chiffres à la fin de cette communication.

Certains faits caractéristiques en rapport avec la consommation se sont répétés d'eux-mêmes dans chacun des districts miniers où le procédé a été adopté. En premier lieu, les résidus accumulés du travail des années précédentes ont été attaqués avec énergie et par ce fait une grande quantité de cyanure a été consommée rapidement, souvent avec

très peu d'égards pour l'économie. En second lieu, si l'exploitation des résidus a donné un profit raisonnable, les résidus réguliers de mines ont été soumis au traitement au cyanure et celui-ci est devenu un adjonctif à l'exploitation régulière des mines. Invariablement on a constaté que la consommation de cyanure par tonne a été au début très excessive ; mais l'expérience ayant profité on a régularisé la consommation qui rapidement est tombée au minimum.

Durant les quelques dernières années, beaucoup de mines des plus importantes se sont aperçues que leurs estimations des quantités de cyanures qui leur étaient nécessaires étaient en grand excès sur la consommation réelle de sorte que les achats par avance, basés sur les premières estimations avaient accumulé de larges stocks de cyanure.

Je rapporte ceci, parce que sans ce fait caractéristique il est impossible de concilier le faible accroissement de la demande de cyanure avec la beaucoup plus grande extension du procédé. Mais ceci étant dit, nous pouvons maintenant comprendre pourquoi les évaluations très optimistes d'une consommation de plus en plus grande ont été déçues, tandis que, pour l'observateur superficiel, l'arrêt des mines du Transvaal a été la seule et unique explication des perturbations du marché des cyanures. Cependant cette explication ne peut pas durer plus longtemps et ne peut plus calmer l'inquiétude qui pèse sur les producteurs et les marchands.

Quelle est maintenant la face actuelle de la consommation : en 1899 on savait que la consommation du Transvaal en cyanure avait monté à environ 2.500 tonnes par an, et que les Indes, Nouvelle-Zélande, Australie, Mexique, etc., ensemble en consumaient à peu près 3.000 tonnes. L'Amérique est exclue à dessein de cette statistique, les lois protectives de 12,5 et 25 0/0 sur le cyanure de potassium et de sodium fournissant un contrôle pratique du marché américain. Ainsi il est désirable de prendre la consommation des Américains à part, mais il ne faut pas oublier que dans ces deux ou trois dernières années la congestion du marché européen a été à plusieurs reprises soulagée par des exportations en Amérique à bas prix. Mais si le marché américain est rempli par la production locale — ce qu'on peut et doit supposer — ce débouché pour l'Europe est sans valeur et doit bientôt cesser.

En considérant les mines du Transvaal en pleine activité et les mines des autres contrées dans leur production normale, et à l'exclusion de toute expor-



tation en Amérique, nous évaluons que la consommation de cyanure par an serait de 5.500 tonnes. De nouveaux débouchés pourront se produire dans d'autres parties du monde mais il faut compter d'autre part sur de nouveaux progrès dans l'économie du procédé qui neutraliseront l'accroissement de consommation.

Voyons maintenant la production du cyanure en Europe. De 1889 à 1890 la fabrication se faisait surtout par la conversion du ferrocyanure en cyanure, par le vieux procédé ou par l'usage du sodium métallique. Au prix pratiqué alors, ces procédés laissaient une large marge aux bénéfices pour les fabricants. Le premier à cette époque, M. W. Siepermann, en Allemagne, a mis en œuvre un procédé de synthèse des cyanures dans lequel l'ammoniaque était utilisée comme source d'azote. Je mis également en œuvre en Ecosse un procédé analogue. Dans ces deux procédés la matière première était le carbonate de potassium, le charbon et l'ammoniaque ; dans tous deux une température favorable était nécessaire à la réaction. Mais là s'arrêtait la similitude. Siepermann, comme d'ailleurs tous les précédents expérimentateurs, employait le charbon en tel excès que le mélange restait infusible, le cyanure étant ensuite séparé par dissolution. Dans mon procédé les proportions de matières solides étaient renversées ; j'employais seulement une quantité telle de carbone qu'il en restât un léger excès à la fin de l'opération. Le mélange était fusible. J'obtenais ainsi du cyanure à titre élevé mélangé seulement d'un peu de charbon que je séparais par filtration et coulait dans des moules pour lui donner l'apparence du cyanure au ferrocyanure. Ces deux procédés ont pris une part importante à la production mondiale depuis 1892. En 1899 la production par mon procédé était égale à la moitié de la production européenne et il a continué constamment à se développer. La seule limite à ces deux procédés est la nécessité de garder un certain débouché pour le ferrocyanure récupéré dans les usines à gaz, à part cela, l'un ou l'autre eût pu suffire à la consommation totale du monde.

Vers 1895, le procédé de Bueb et Foulis a permis une récupération beaucoup plus efficace de l'acide cyanhydrique du gaz d'éclairage et la production de ferrocyanure s'est accrue tandis que le coût de sa production s'abaissait.

Par l'adresse et le savoir faire du Dr Bueb une nouvelle et très importante source de cyanogène fut découverte dans les « Schlempe » de mélasses. Par

un ingénieux procédé ces « schlempe » furent traitées de façon à produire un gaz plus riche en ammoniaque et en cyanogène que le gaz d'éclairage.

En 1894, Castner brevète son procédé pour la fabrication du cyanure avec le sodium métallique. Ce procédé est resté sans utilité pendant un certain nombre d'années parce que le sodium était d'un prix trop élevé. Mais ce produit ayant considérablement baissé, le procédé prend maintenant place parmi ceux effectivement industriels.

La quantité de sodium produit en Allemagne, France, Angleterre et Amérique est plus que suffisante pour suffire à toutes les demandes de ce fait.

Pendant la période que nous venons de voir, la synthèse des cyanures avait été cherchée dans une autre direction par la *British Cyanides Company* et la *Und. Alkali Company*. Pour tous deux le point de départ était le magnifique procédé de *Gelée* pour la préparation du sulfocyanure d'ammonium par le bisulfure de carbone et l'ammoniaque et la conversion subséquente du sulfocyanure en ferrocyanure en le chauffant avec du fer finement divisé.

Autant que je sache, les points caractéristiques du procédé de la *British Cyanides Company* n'ont jamais été décrits que dans les brevets qui ont été délivrés. Le procédé de l'autre Company a été entièrement décrit par le Dr Couray dans une note (*Journal of the Society of Chemical ind.*, 1899, 432). Dans le dernier stade de ce procédé le sulfocyanure est décomposé par l'acide nitrique et l'acide cyanhydrique mis en liberté. Ce dernier est absorbé dans une solution de soude caustique donnant ainsi une solution concentrée de cyanure de sodium qui est évaporée à sec ensuite.

Les procédés synthétiques jusqu'ici rapportés sont tous dépendants de l'ammoniaque comme source d'azote. Mais durant les 12 dernières années il a été pris une masse de brevets qui utilisent à cet effet l'air atmosphérique.

En présence du Dr Frank, membre de ce Congrès, qui a consacré tant de temps à ce problème, il ne m'appartient pas d'entrer très avant dans cette question. Il suffit de se reporter à son excellent ouvrage.

Les essais de fixation de l'azote atmosphérique en Angleterre n'ont été souvent que désappointements et pertes. Le fourneau soufflant a été un des instruments favoris des industriels pour la réalisation de ce but, mais actuellement les résultats commerciaux paraissent avoir lassé les inventeurs.

L'usage du baryum comme agent cyanant dans



des cornues et des fourneaux à gaz a entièrement échoué, et si l'on compare les promesses du four électrique avec ses performances pratiques on est autorisé à dire qu'il n'a lui aussi, causé que des déceptions.

De cette revue brève il est tout à fait évident qu'il n'y a pas défaut de procédés pour la fabrication des cyanures, et, ce qui est de bien plus grosse importance, qu'il n'y a pas non plus défaut de production.

Il nous est impossible de publier un détail des faits et actes de ces dernières années qui sont cependant, à notre avis, de grande importance pour les intérêts de l'industrie. Voici quelques chiffres résumés; pour leur estimation M. Beilby s'est tenu toujours en dessous de l'évaluation plutôt qu'en dessus pour estimer la puissance de production actuelle avec des appareils de capacité connue; d'ailleurs, tels que, ils sont déjà suffisamment éloquents.

Dans la table du procédé au sodium les trois pays sont réunis en une seule évaluation. En ce qui concerne le gaz on n'a rapporté que la production se rapportant au cyanure, laissant de côté tout ce qui est vendu comme ferrocyanure.

#### Production annuelle des cyanures en Europe

En tonnes de cyanure à 100 0/0

ALLEMAGNE			
	Actuelle- ment	Augmentation probable	A l'avenir
Synthétique . . . .	1.500	—	1.500
Mélasses . . . . .	800	1.600	2.400
Gaz . . . . .	200	—	200
	2.500	1.600	4.100
FRANCE			
Gaz . . . . .	300	—	300
Mélasses . . . . .	—	1.500	1.500
	300	1.500	1.800
ANGLETERRE			
Synthétique . . . .	3.500	—	3.500
? . . . .	1.300	—	1.300
	4.800	—	4.800
ALLEMAGNE, FRANCE ET ANGLETERRE			
Procédé au so- dium . . . . .	5.000	—	5.000
Totaux :			
Production actuelle . . . . .			12.600
Augmentation probable . . . .			3.100
Production future . . . . .			15.700

Nous avons vu précédemment que la consommation probable du cyanure fabriqué en Europe pouvait s'élever à 5.500 tonnes et nous voyons maintenant que la production actuellement de 12.600 peut s'élever jusqu'à 15.700 tonnes.

La production dépasse donc de 2 à 3 fois la consommation. Cette constatation peut se passer de commentaires! et voilà bien l'explication réelle de la crise de l'industrie des cyanures. En présence de ce fait il est évident que la sélection naturelle va exercer ses effets parmi les fabricants à moins qu'une entente ne s'établisse pour restreindre la puissance de production de chacun et de tous, et éviter ainsi la surproduction.

L'avis de M. Beilby est qu'une telle combinaison n'est ni de l'intérêt du consommateur ni de celui du fabricant. Ce sont leurs propres conditions particulières qui doivent déterminer les fabricants à se retirer de la lutte industrielle s'ils ne peuvent la continuer avec succès.

Le coût réel de la production est souvent un objet d'erreurs pour les inventeurs, subjugués par le désir de produire à meilleur marché que le concurrent. L'usiner subit la même influence et ses calculs de prix de revient sont entachés souvent d'erreurs tendancieuses et involontaires. C'est cependant là une question d'importance primordiale. M. Beilby nous donne un exemple de la façon dont il entend qu'on doit calculer un prix de vente. Après avoir calculé largement toutes les dépenses sans en excepter l'usure, les risques, l'intérêt, etc. il convient de dire que 10 0/0 en plus, en industrie chimique, sont une majoration à peine suffisante pour couvrir l'imprévu.

En appliquant sa méthode de calculer au cyanure vendu par l'Europe soit 5.500 tonnes, il trouve, à liv. st. 70 la tonne, que cela représente 885.000 liv. st. dont il convient de retirer 106.600 liv. st. pour les frais de vente, magasinage, transport, commission, personnel, intérêt, etc. et bénéfices. Il reste donc liv. st. 278.400 ce qui met la tonne à 50 liv. st. pour le prix de revient soit 5 1/3 pence par livre. Conséquemment il en déduit cette conclusion que, puisque actuellement le cyanure est vendu dans les ports d'Europe à 70 liv. st. la tonne (ou 7 1/2 pence par livre) son prix de revient à l'usine, sous peine de perdre de l'argent ne doit pas dépasser 5 1/3 pence.

Si le fabricant veut ou peut opérer sans bénéfice il peut aller jusqu'au prix de revient de 57 liv. st. 12 par tonne soit 6 pence 1/6 par livre.

S'il peut diminuer ou s'il supprime la dépréciation de son capital engagé, il pourra même continuer



à vendre, sans perte immédiate, au prix de revient de liv. st. 64.18 par tonne.

Il est évident que c'est là un calcul général plutôt en exemple et que chacun ayant des conditions particulières doit chercher sa véritable assise dans le calcul avec ses propres facteurs.

Il est clair cependant que deux facteurs principaux détermineront dans quelles mains doit rester la production : *le plus faible prix de fabrication, et les plus faibles charges de capital et de dépenses.* Ceux qui possèdent ces deux facteurs sont les maîtres de la situation.

Cette revue de la situation serait incomplète si nous ne rendions pas compte de la position de l'industrie du gaz d'éclairage vis-à-vis des cyanures et ferrocyanures. Le fait qu'une quantité considérable d'acide cyanhydrique existe tout formé dans le gaz non purifié et peut être récupéré sans plus de frais que sa simple séparation n'exige a conduit à cette opinion très répandue que c'est la source naturelle qui fournira aux besoins de cyanure du monde entier. Ceci paraît devoir se résoudre par la question suivante : y aura-t-il dans l'avenir suffisamment de marge de profits dans cette industrie pour payer le

fabricant de gaz et celui qui extrait ce cyanure prêt à servir à l'extraction de l'or ? Les synthétistes ont longtemps été d'avis que le fabricant de gaz devait limiter son extraction d'acide cyanhydrique aux besoins de la consommation en ferrocyanure employé dans la fabrication des couleurs et autres usages. Mais les fabricants de gaz entreront-ils dans cette vue. C'est l'économie du procédé qui en décidera.

Pour le consommateur et le producteur la question est la suivante : quel sera dans l'avenir le prix du cyanure ? Je puis seulement dire mon opinion individuelle qui peut être entachée d'une certaine partialité il est vrai, la voici :

Les prix actuels de 7 1/2 à 8 pences par livre semblent devoir se maintenir parce que cette industrie est entre des mains puissantes. Ces prix sont d'ailleurs déjà très favorables au consommateur. D'autre part les possibilités de surproduction sont si grandes qu'on ne peut supposer un relèvement de ce prix.

Voici comme documents la production de l'or par le procédé au cyanure dans les différents pays depuis une dizaine d'années évaluée en onces :

	TRANSWAL [2]	ÉTATS-UNIS [2]	NOUVELLE ZÉLANDE [1]		MEXIQUE [2]	INDES		AUSTRALIE — en onces Bullion
			Onces	Tonnes traitées environ		Onces [2]	résidus d'extractions de mines traités en tonnes	
1891.....	35.000	»	»	»	»	»	»	»
1892.....	175.000	»	»	»	»	»	»	»
1893.....	330.000	»	38.160	28.096	»	»	»	»
1894.....	600.000	»	86.728	50.816	»	158	1.004	»
1895.....	656.000	75.000	68.354	64.076	4.053	3.177	18.065	»
1896.....	770.000	135.700	119.091	63.907	9.931	5.364	51.532	»
1897.....	825.000	190.000	263.076	110.161	10.207	18.798	132.871	308.000
1898.....	950.000	245.840	422.418	140.806	49.170	30.440	207.713	398.074
1899.....	900.000	428.400	496.900	165.635	48.832	35.776	283.619	545.563
1900.....	85.000	497.280	452.524	150.841	47.936	59.414	455.861	683.899
	5.325.000	1.572.220	1.947.251	774.338	170.129	153.127	1.150.665	1.935.536

[1] Évalué en onces Bullion de 20 deniers à l'once = 31 gr. 103. — [2] Évalué en onces avoir du poids = 28 gr. 35.

M. le Dr F. Roessler, de Francfort, a également fait une communication à la Section II du Congrès sur les cyanures et spécialement sur l'état actuel des

procédés de fabrication, notamment ceux qui prétendent employer l'azote atmosphérique : la plupart d'entre eux a-t-il dit ont dû être abandonnés totale-



ment parce qu'ils ne peuvent livrer un produit correspondant aux exigences commerciales.

Un troisième orateur a parlé sur les cyanures. C'est M. le Dr J. Erlwein, de Berlin. Il a décrit le procédé employé par la *Cyanamide Gesellschaft* de Berlin. Ce procédé synthétique utilise l'azote de l'air qu'il transforme en cyanure par l'emploi du cyanamide calcique.

### La transformation des hydrates de carbone pendant la germination de l'orge

Par M. LINDET (Paris)

M. le professeur Lindet, de Paris, a fait à la section V une communication relative à une étude d'ensemble des hydrates de carbone que contient l'orge de brasserie et aux transformations qui se produisent pendant la germination industrielle.

Tout d'abord, il a reconnu l'existence de deux gommes qu'on peut facilement précipiter par l'alcool. L'une de ces gommes, la moins soluble ( $\alpha D = -126 - 127 R = 0$ ) est l'amylane retirée déjà de l'orge par O'Sullivan. Contrairement à ce qu'avait supposé ce savant, elle donne non point du glucose à l'hydrolyse, mais bien des sucres en  $C^5$ ; l'autre ( $\alpha D = +78 R = 30 - 33$ ) paraît identique à la galactane extraite par Müntz des semences de luzerne. Elle donne à l'hydrolyse des sucres en  $C^6$ .

( $\alpha D = +28$  à  $30$ ).

Toutes les autres gommes et plus spécialement celle de *Lintner* ( $\alpha D = 26^{\circ}8$ ) sont des mélanges de ces deux gommes.

Dans l'orge crue elles préexistent. Elles augmentent dans la proportion de 1 à 3 par la germination. La gomme droite augmente de façon sensiblement plus rapide que l'autre.

Le saccharose, le glucose et le lévulose sont les sucres solubles dans l'alcool. On ne trouve ni maltose ni dextrine à aucun moment de la germination. Il n'y a donc pas de saccharification. Le saccharose fourni par l'amidon donne sous l'influence de la sucrase ou invertase, le sucre interverti. Le lévulose est plus rapidement utilisé que le glucose ou dextrose, surtout lorsque la germination est à son début. Le pouvoir rotatoire du sucre réducteur, se maintient souvent au voisinage de celui du dextrose. Ensuite il descend et arrive à représenter un mélange de 75 0/0 de dextrose et 25 0/0 de lévulose.

Le grain d'amidon se dégrade par la surface. On peut le constater en recherchant le volume occupé

par un même poids d'amidon déposé provenant de malts à germination avancée. Le volume diminuant le diamètre des grains diminue également.

### Procédé simple et rapide pour différencier les chaux grasses des chaux hydrauliques.

Par E. LEDUC (Paris)

Pouvoir classer avec rapidité une chaux donnée dans la catégorie des chaux grasses ou des chaux hydrauliques est souvent intéressant. Les méthodes employées actuellement en se basant soit sur la prise, soit sur la composition chimique sont longues et partant inapplicables dans certains cas, entre autres quand il s'agit de l'application d'un tarif de douane.

M. E. LEDUC a songé à utiliser l'eau sucrée pour cette détermination.

Lorsqu'on fait agir une solution de sucre sur de la chaux, il se forme du saccharate de chaux soluble; donc plus une chaux contiendra de chaux proprement dite ( $CaO$ ) plus il faudra à conditions égales, d'un même acide pour saturer la chaux dissoute.

Moins un produit est hydraulique, plus il abandonne de cette chaux. Ceci est démontré dans une note de l'auteur parue en 1901 dans le n° 23 des *Baumaterialienkunde* de Stuttgart.

En considérant les chiffres du tableau annexé à cette note on voit que les chaux hydrauliques contiennent moins de 40 0/0 de chaux ( $CaO$ ) déterminée par le procédé ci-après :

Délayer 1 gr. de la matière dans 2 à 3 cc. d'eau sucrée à 10 0/0; verser dans un ballon de 100 cc. Après avoir ajouté de l'eau jusqu'au trait d'affleurement, agiter fréquemment pendant 15 minutes; jeter sur un grand filtre à plis; verser 25 cc. du liquide filtré dans l'appareil spécialement construit par l'auteur à cet usage. D'autre part avoir une liqueur titrée d'acide sulfurique contenant exactement 3 gr. 57 d'acide sulfurique ( $SO_3$ ) par litre ou 4 gr. 373  $SO_3 H^2$ . Verser 40 cc. de cette liqueur dans l'appareil, ajouter quelques gouttes de teinture de tournesol; agiter.

Lorsque la chaux contient moins de 40 0/0 de chaux ( $CaO$ ) la liqueur reste rouge. Lorsqu'il reste de la chaux non saturée, la liqueur tourne au bleu. Dans le premier cas la chaux sera considérée comme hydraulique, dans le second cas comme grasse.

En examinant le tableau ci-inclus on voit que les chaux étudiées ont été classées dans la catégorie des



Composition des chaux étudiées

PROVENANCE	RÉGION DU NORD		RÉGION DE L'EST		RÉGION DU MIDI		RÉGION DE L'OUEST			RÉGION DU CENTRE		CHAUX DE TOURNAY (Belgique)	
Matières insolubles.....	2 44	0 32	4 80	3 84	1 44	1 76	2 20	0 84	4 08	1 46	1 54	6 90	2 42
Silice combinée.....	8 26	8 88	7 35	41 06	45 56	43 08	16 40	10 76	45 92	20 34	20 61	22 10	21 38
Alumine.....	3 93	3 68	5 15	6 55	2 15	4 70	4 85	2 34	7 10	1 20	1 70	2 83	4 14
Sesquioxyde de fer.....	1 87	0 92	1 60	2 05	0 95	4 30	1 95	1 16	2 30	0 70	0 60	1 42	1 66
Chaux.....	59 40	60 80	56 40	54 10	64 40	65 30	60 40	65 50	56 00	65 10	64 60	56 00	58 30
Magnésie.....	1 40	0 75	0 30	4 85	1 22	1 10	1 20	0 72	0 50	2 01	1 60	0 86	1 15
Acide sulfurique.....	0 90	0 32	0 50	1 20	0 34	0 88	0 79	0 48	0 52	0 69	0 50	1 61	0 58
Acide carbonique.....	9 05	5 50	8 12	4 84	8 42	2 56	7 69	5 80	6 26	1 00	2 48	5 59	2 92
Eau totale.....	12 15	13 40	15 23	14 96	5 48	12 04	3 76	11 61	6 25	7 00	6 17	3 11	6 58
Pertes et non dosé.....	1 20	0 33	0 55	—	0 64	0 28	0 97	0 80	0 73	0 50	0 20	—	0 67
Total.....	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00	100 00
Chaux soluble en solution saccharique à 10 0/0.....	29 44	33 93	26 67	22 83	47 32	31 73	41 51	29 58	7 86	18 72	16 47	5 62	7 25
Chaux soluble, chaux carbonatée.....	40 75	40 92	36 97	28 98	24 29	34 98	21 28	36 91	16 24	19 99	19 62	12 73	10 96
Chaux hydraulisante.....	17 72	24 76	19 08	24 28	39 57	29 70	38 57	28 25	39 40	44 63	44 56	42 84	46 93
Principes hydraulisants 0/0 (CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	29 91	37 32	21 58	41 89	57 28	44 48	59 52	41 35	62 42	66 17	68 67	67 77	72 65
CaO totale — CaO combinée à SO <sub>3</sub> .....	7 59	7 92	8 15	5 17	4 39	5 31	3 97	6 48	3 74	3 40	3 33	2 69	2 87
Silice.....													
CaO totale — CaO combinée à SO <sub>3</sub> .....	5 93	6 37	5 79	3 83	4 07	4 93	3 38	5 74	2 96	3 29	3 18	2 51	2 58
Silice alumine.....													
Bases (CaO MgO).....	6 19	6 49	5 81	4 08	4 25	5 40	3 52	5 90	3 20	3 46	3 31	2 69	2 61
Acides (SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....													
Chaux hydraulisante.....	2 29	2 99	2 37	2 35	2 72	2 43	2 56	2 80	2 64	2 33	2 31	2 07	2 33
Silice.....													
Chaux hydraulisante.....	1 79	2 40	1 97	1 74	2 51	2 26	2 17	2 48	2 10	2 27	2 21	1 93	2 09
Silice alumine.....													



chaux hydrauliques sauf la chaux n° 3. Mais pour posséder une méthode rapide permettant de taxer dans un bureau de douane une chaux pour ce qu'elle est, le produit en question n'est d'aucun intérêt : on ne pensera jamais à importer une chaux hydraulique ne contenant que 5 0/0 de silice.

Cette méthode a dit l'auteur n'a aucune prétention scientifique : elle vise à la simplicité et à la rapidité. Le chiffre de 40 0/0 est donné simplement à titre d'indication. Il est possible de classer une chaux en quelques instants, voilà ce que l'auteur a voulu mettre en relief, afin de détruire cette opinion, répandue dans certains milieux et portant un tort considérable à l'industrie des chaux hydrauliques, qu'il faut 8 ou 15 jours pour déterminer la classe à laquelle appartient une chaux.

Cette méthode pourrait être également utilisée pour classer les ciments importés sous le nom de chaux hydraulique et même de chaux grasse ou sans aucune désignation. Si on opère sur un ciment portland, on trouve que la proportion de chaux dissoute, provenant de l'hydratation des silicates et aluminates de chaux, n'excède pas 5 0/0 en modifiant bien entendu la proportion des matières en réaction.

Les complications journalières qui se présentent dans les transactions internationales des produits hydrauliques seraient évitées par l'emploi de cette méthode. C'est pourquoi l'auteur a cru devoir la présenter à la section II du Congrès de Chimie.

### Progrès de l'industrie de la soude aux Etats-Unis depuis 1900

Par J. D. PENNOCK, de Syracuse U. S. A.

Au point de vue strictement chimique les progrès de cette industrie sont très faibles ; c'est surtout dans l'accroissement de la production et non dans de nouvelles méthodes qu'il y a des résultats à signaler. Le procédé à l'ammoniaque naturellement reste toujours le plus avantageux.

Le prix de revient a baissé en raison principalement de la perfection de l'outillage. Le seul autre procédé chimique qui ait été essayé aux Etats-Unis pour la manufacture de la soude a été employé par la *Penna Salt Co* qui en produit environ 4.000 tonnes par an au moyen de la cryolite. Pendant ce temps la production de la soude à l'ammoniaque, augmentée de deux nouvelles usines a été supérieure de 20 0/0 à celle de 1900.

#### Soude naturelle

Il est bien connu que les lacs alcalins de l'ouest des Etats-Unis ont fourni pendant de longues années

des sels de soude au marché. Les eaux de ces lacs sont une solution de mono et de bi-carbonate de soude, de sulfate de soude et de sel marin, avec une petite quantité de borate de soude et de chlorure de potassium. Quand cette eau s'évapore il se forme un sel cristallisé, appelé *Urao* composé de :

$\text{Na}^2\text{CO}^3$ .....	16,90 0/0
$\text{NaHCO}^3$ .....	37,17 —
Eau de cristallisation.....	15,93 —

La calcination de ce produit donne une excellente qualité de cendres de soude *Soda ash* à un prix environ inférieur de la moitié du prix de la soude à l'ammoniaque, pourvu que le charbon ne coûte pas plus de 3 dollars la tonne.

En général l'usage est de transporter le sel cristallisé dans la localité qui doit utiliser le sel calciné, ce qui augmente le prix de revient dans de telles proportions qu'il atteint presque celui de la soude à l'ammoniaque.

Dans le sud-ouest de l'Orégon, dit le professeur MUNROE, existe le lac Albert de 40 milles carrés avec une profondeur moyenne de 40 pieds ; dans le comté de Mono, le lac Mono 85 milles carrés, 60 pieds de profondeur ; dans le comté d'Inyo, le lac Owens : 110 milles carrés et 17 pieds de profondeur. En calculant le volume d'eau de ces lacs et leur teneur on arrive aux chiffres suivants :

	$\text{Na}^2\text{CO}^3$ Tonnes	$\text{NaHCO}^3$ Tonnes
Lac Albert,	3.428.352	1.560.000
— Mono,	75.072.000	17.936.000
— Owens,	39.875.200	8.431.000

L'alcali naturel est vendu sur le marché sous la forme de Soda ash, de bicarbonate et de cristaux de soude dans les proportions, respectivement de 75 0/0, 12,5 0/0 et 12,5 0/0. La quantité produite a constamment augmenté comme on peut le voir par le tableau ci-dessous :

Production de la soude naturelle (renfermant 58 0/0 d'alcali) :

1898.....	1.263 tonnes
1899.....	5.512 —
1900.....	14.600 —
1901.....	20.000 —
1902.....	22.000 —

Comme autrefois, la plus grande partie de cette soude est utilisée par les verriers.

Environ 20 0/0 de la production entière de soude est vendue sous forme de poudres ou de cristaux pour le lavage. Les cristaux sont soit à 10 molécules



d'eau, à une molécule d'eau, ou à 2 molécules (sexquicarbonate,  $\text{Na}^2\text{CO}^3$ ,  $\text{NaHCO}^3$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ ). Les poudres pour le lavage, très répandues aux Etats-Unis sont principalement composées d'un mélange de carbonate de soude et de savon généralement dans les proportions suivantes :

$\text{Na}^2\text{CO}^3$ . . .	50,50
Savon . . . .	35,00
Eau . . . . .	14,50

Actuellement on ne prépare plus du tout de bicarbonate par l'action de  $\text{CO}^2$  sur le carbonate neutre qui donne un produit toujours souillé de carbonate neutre ; on utilise au contraire exclusivement le bicarbonate préparé dans les fabriques de soude à l'ammoniaque qui est d'une pureté exceptionnelle.

Signalons le brevet de Hans FRASCH du 15 avril 1902 qui propose la préparation de la soude caustique au moyen de la saumure de sel marin ammoniacal et de l'hydrate de nickel. Un chlorure de nickel ammoniacal  $\text{NiCl}^2$ ,  $6\text{NH}^2$  insoluble prend naissance, en même temps que de la soude caustique. Si ce procédé peut être rendu industriel sans de trop grandes pertes d'ammoniaque et de nickel il doit être de grande valeur. Cependant le sel double formé est de consistance gélatineuse et se sépare très difficilement de la liqueur caustique. L'hydrate de nickel est récupéré par précipitation au moyen de la chaux. On obtient paraît-il 125 gr. de  $\text{NaOH}$  par litre de liquide.

Il n'existe actuellement aux Etats-Unis que 2 compagnies qui fabriquent avec succès la soude caustique et les chlorures par l'électrolyse, toutes deux aux chutes du Niagara (ce sont *Castner Electrolytic alkali Co* et *The Acker process Co*, la première de 6.000 la seconde de 3.000 chevaux.) La production totale par jour est d'environ 30 tonnes de soude caustique et 66 tonnes de décolorants

La « Castner » emploie des cellules à cathode de mercure. Le procédé « Acker » à cause du chlore qu'il dégage a été fortement tracassé par le « Conseil d'Hygiène du Niagara ». Il a fallu éviter les pertes de chlore, il semble être d'une application difficile ; quoique en usage déjà depuis 4 ans, sa production n'excède probablement pas 5 tonnes de soude caustique par jour.

La *American Alkali Co* au capital de 30 millions de dollars, organisée en 1898 et en exercice en 1901 et 1902 opérait d'après le procédé de Rhodin (*Soc. Chem. ind.*, volume 21, n° 7) mais elle aboutit en septembre 1902 à une complète débâcle.

L'industrie de la soude caustique est naturellement liée intimement avec celle des chlorures décolorants. Le procédé le plus en vue pour la manufacture des décolorants sans la production de soude caustique est le procédé de Dow de Midland, Mich. qui donne du brome et des bromures ainsi que des décolorants. On électrolyse une saumure naturelle ; le diaphragme consiste en oxyde de fer formé par l'action du chlore sur du fer métallique qui donne du perchlore puis de l'oxyde par précipitation avec la soude caustique ; des hydroxydes de calcium et de magnésium prennent aussi naissance par la même réaction sur les chlorures correspondants. Le procédé a été décrit à fond par Munroe (*Census Bulletin*, n° 210, page 55). L'usine de Dow existe depuis plusieurs années ; ses produits sont de qualité supérieure, environ 40 tonnes par jour.

L'auteur rapporte ensuite l'historique rapide des essais et entreprises industrielles d'électrolyse fort nombreuses qui ont abouti à des débâcles aux Etats-Unis.

Il existe aussi quatre usines qui produisent des liquides décolorants. L'une utilise le procédé H. CARMICHAEL qui se sert d'anodes en platine.

La *Roberts Chemical Co* aux chutes de Niagara a tenté la production électrolytique de l'acide chlorhydrique chimiquement pur et de la potasse caustique par l'électrolyse du chlorure de potassium, mais jusqu'à présent sans grand succès. Le diaphragme est en charbon pulvérisé rendu plastique par du silicate de soude et placé entre des toiles d'amiante.

L'auteur donne ensuite plusieurs tableaux statistiques relatifs :

1° Aux importations de soude, soude caustique et sels de soude depuis 1867 aux Etats-Unis qui montrent que jusqu'en 1896 cette importation a augmenté ou s'est maintenue, mais qu'elle diminue très rapidement depuis cette époque et qu'en 1902 elle n'était plus que le 1/10 de ce qu'elle était 6 ans auparavant environ ;

2° A la consommation de ces mêmes produits qui va sans cesse croissant ; en 1902 elle était au total de 513.700 tonnes dont 498.000 fournies par les usines locales, contre 200.000 consommées en 1888 et 43.000 respectivement ;

3° A la consommation des substances décolorantes qui a été en bloc de 75.000 tonnes en 1901 et 79.700 en 1902 entièrement fournies par les usines locales ;

4° Aux prix de ces différents produits toujours en sensible diminution depuis 1895.



La conclusion à tirer de ces chiffres, est que le marché américain est maintenant entièrement perdu pour l'Europe dans la classe de la grande industrie, ce qui n'étonnera personne.

### Acide borique et Borax

Par EDWARD HART, d'Easton, Pa

Actuellement tout l'acide borique et le borax préparés aux Etats-Unis proviennent du borate de chaux ou Colemanite  $\text{Ca}^2\text{Bo}^2\text{O}^{11}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , que l'on trouve à *Furnace Creek*, Death Valley, Cal., et à *Borate* à 12 milles de Dagget, Cal. C'est seulement à ce dernier endroit qu'on l'exploite actuellement. On estime la production à 2.500 tonnes de colemanite par mois. Geminerais présente en deux qualités et est traité à l'usine de Bayonne N. J. par l'acide sulfurique qui met en liberté l'acide borique.

A peu de distance de la mine de Marion se trouve aussi une usine qui traite les boues de borate par l'acide sulfurique. Sa production est estimée à 80 tonnes par an et est vendue d'avance à un prix fixé à la Pacifique Borax Co à laquelle appartiennent les mines et la grande usine précitées. Cette compagnie traite également des boues à Daggett dans une usine distante de 7 milles de la mine. Ces boues possèdent une teneur en acide borique d'environ 10 0/0 et sont traitées non pas par l'acide sulfurique mais par de l'acide sulfureux et de l'eau. L'évaporation des solutions d'acide borique se fait à l'air libre, par la chaleur solaire dans des bacs peu profonds. Actuellement cette petite usine, d'ailleurs en voie d'accroissement, peut traiter 50 tonnes de boues par jour. La totalité de l'acide borique produit est utilisé immédiatement pour la fabrication d'ustensiles et tubes en fer ou fonte émaillés par les soins des propriétaires mêmes de l'usine.

Il paraîtrait aussi que la *Stauffer Chemical Co* de San-Francisco produirait de petites quantités d'acide borique tiré d'un filon dans le Nevada ; mais l'auteur n'a pu recueillir des informations précises sur ce sujet.

### La fabrication des Miroirs argentés

Par M. MAXIMILIAN TOCH (New-York)

Cette fabrication a atteint aux Etats-Unis un très grand degré de perfection dans ces dernières années en grande partie dû aux efforts systématiques des fabricants. Il existe une fabrique à New-York qui

(1) Mille carré =  $1609 \times 1609$ .

argente chaque jour 11.000 pieds carrés de glace, et deux autres qui fabriquent ensemble 15.000 pieds carrés par jour ; or, la proportion de glaces qui se détériorent et qu'on retourne à ces usines n'atteint pas 1 0/0.

Il est bien évident que la durée d'un miroir dépend de la bonne qualité de la peinture protectrice dont on recouvre la couche d'argent.

Il y a beaucoup de méthodes en usage, mais toutes procèdent plus ou moins de la même réaction chimique. La glace à sa réception est polie avec du rouge anglais ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) provenant de la calcination du sulfate ferrique, puis avec du talc ou de la craie pulvérisée. La première manipulation chimique consiste à répandre sur la glace une solution de chlorure stanneux  $\text{SnCl}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ . Cette solution se fait avec 200 gr. de ce sel dans 8 litres d'eau (distillée ou non). On prend 30 cc. de cette solution qu'on étend avec 2 litres d'eau et avec ce liquide on humecte entièrement les glaces. Après avoir énergiquement brossé les glaces avec une brosse dure, puis rincé complètement avec de l'eau distillée on les enduit de la solution d'argente qui dépose de l'argent métallique, à la température de  $32^\circ\text{R}$  ( $= 105^\circ\text{F}$ ).

Une autre méthode est employée dans beaucoup de fabriques : on prépare une solution à 1 0/0 de chlorure stanneux que l'on mélange avec de la potée d'étain (oxyde stannique) et dont on enduit la surface des glaces. On lave ensuite avec de l'eau puis on frotte la surface énergiquement avec un bloc de feutre en ajoutant un peu d'eau distillée de temps en temps. Après quelques minutes de cette opération on verse de l'eau distillée en abondance jusqu'à ce que toute trace de potée d'étain soit disparue. C'est alors qu'on verse la liqueur d'argente.

Une troisième méthode de préparation des glaces consiste à préparer une solution de chlorure stanneux (1/4 d'once pour un gallon d'eau) et frotter énergiquement la surface des glaces avec une brosse ou un bloc d'étoffe. Rincer avec une solution moitié plus faible puis avec de l'eau distillée. La glace est alors prête pour l'argente. On voit que ces trois méthodes sont très analogues. Si l'argente prenait trop rapidement il faudrait diminuer la force de la solution de chlorure stanneux en y ajoutant de l'eau. Trois choses dans l'argente sont particulièrement à observer :

1° Ne jamais mélanger la solution d'argente avant d'être prêt à l'employer ;

2° Ne jamais oublier une portion quelconque de la glace dans l'application de la solution d'argente ;



3° Ne jamais omettre de rincer la glace avec de l'eau distillée avant l'argenture,

Voici une solution d'argenture très recommandable :

a) Dissoudre dans trois drachmes d'ammoniaque à 26 0/0, une demi-once de nitrate d'argent, puis ajouter 6 onces d'eau distillée et filtrer = solution n° 1 ;

b) Dissoudre 1 1/2 once de sel Rochelle (tartrate de potasse) dans 6 onces d'eau distillée, filtrer à 2 ou 3 reprises = solution n° 2.

Lorsque l'on est prêt à faire l'argenture, prendre un quart d'eau distillée, ajouter 2 onces de solution n° 1 et autant de solution n° 2. On peut augmenter ou diminuer la quantité de solutions 1 et 2 suivant l'épaisseur de la couche d'argent que l'on désire.

Voici une autre formule similaire :

Prendre 105 gr. de  $\text{AgNO}_3$  chimiquement pur, dissoudre dans un peu d'ammoniaque, suffisamment pour redissoudre exactement l'oxyde d'argent précipité. Ajouter alors 20 litres d'eau distillée et conserver à l'abri de la lumière = solution A.

Prendre ensuite 200 gr. de tartrate de potasse, 100 gr. de sucre candi et dissoudre dans un litre d'eau distillée à l'ébullition. Ajouter alors 15 gr. de nitrate d'argent en solution, faire bouillir encore 10 minutes et après refroidissement filtrer ; à ce mélange ajouter 20 litres d'eau distillée et 25 gr. d'acide tartrique préalablement dissous = solution B. Au moment de l'argenture mélanger 1 litre de chacune de ces deux solutions dans un pot en grès. Cette quantité suffit pour argenter de 6 à 8 pieds carrés.

Il existe aussi d'autres formules :

Solution 1 : 5 1/2 onces de  $\text{AgNO}_3$  dans 4 onces d'ammoniaque à 26 0/0 ; après dissolution ajouter 48 onces d'eau distillée et filtrer ; enfin ajouter 44 livres d'eau distillée.

Solution 2 : 500 gr. de tartrate dans 80 onces d'eau distillée, filtrer et ajouter 1 once de la solution suivante : 80 onces d'eau distillée et 100 gr. d'acide citrique. Ajouter ensuite 44 litres d'eau distillée. Pour l'usage prendre au moment de l'emploi parties égales des deux solutions.

Enfin voici une formule d'origine belge :

A	
$\text{AgNO}_3$ . . . . .	175 gr.
Aq. . . . .	10 onces
B	
$\text{NH}_3, \text{NO}_3$ . . . . .	262 gr.
Aq. . . . .	10 onces

C

KOH pure. . . . .	437,5 gr.
Aq. . . . .	10 onces

D

Sucre candi pur. . . . .	219 gr.
Aq. . . . .	5 onces

Dissoudre et ajouter de l'acide tartrique (l'auteur n'a pas indiqué la quantité !) puis faire bouillir 10 minutes et après refroidissement ajouter 1 once d'alcool et compléter 10 onces avec de l'eau distillée.

Pour l'emploi prendre parties égales de A et B dans un vase, puis parties égales de C et D dans un autre vase ; enfin mélanger les deux liquides dans le vase où se fait l'argenture et y placer la glace à argenter.

#### Méthode à l'acide tartrique

Dans 4 onces 1/2 d'ammoniaque à 26 0/0 dissoudre 5 onces de  $\text{AgNO}_3$ , puis ajouter 70 onces d'eau distillée et filtrer = solution 1.

Dissoudre dans 65 onces d'eau distillée, 12 onces d'acide tartrique, filtrer = solution 2.

Pour l'emploi prendre 1 once de la solution 1, 1 drachme de la solution 2, et ajouter 20 onces d'eau distillée au tout.

Le miroir doit rester sur la table d'argenture de 30 à 40 minutes à la température de 105-110°F ; sur une table froide de une à deux heures, si la température ambiante est d'environ 70°F. Si on omet le traitement à la solution stanneuse, l'argenture est très peu adhérente et irrégulière. Après que l'argent s'est déposé en une couche uniforme, on lave d'une façon complète avec de l'eau distillée et toute trace de dépôt cristallin se trouve ainsi évitée (mieux encore en frottant à la peau de chamois). Quelques fabricants obtiennent de bons résultats en utilisant une solution très faible d'ammoniaque. On sèche alors le miroir.

L'opération qui fait suite consiste à recouvrir l'argent d'une couche de laque protectrice. Il faut faire grande attention que la glace soit parfaitement sèche surtout aux angles. On doit employer une solution dans l'alcool pur de laque orange de la meilleure qualité. Quelques fabricants emploient 2 livres de laque par gallon d'alcool, mais d'après mes essais la meilleure proportion à employer est de 1 livre 1/2 par gallon. Beaucoup estiment que l'alcool doit être pur, et que l'alcool méthylique est préférable à l'alcool à 95°.



Les essais chimiques suivants sont à faire avant d'employer l'alcool :

Par l'acide sulfurique pur dilué il doit donner une couleur seulement jaunâtre, ou demeurer incolore pendant quelques minutes.

La soude caustique ne doit pas le colorer.

Il ne doit pas y avoir de zone laiteuse quand on y ajoute, sans agiter, une solution d'argent; en tout cas cette zone doit disparaître par l'agitation.

Il ne doit pas colorer une solution d'acétate de plomb ni colorer en noir un papier trempé dans l'acétate de plomb et suspendu au-dessus du mélange sulfurique obtenu dans le premier essai ci-dessus.

Deux couches de laque sont préférables. Il faut opérer sur une table légèrement chauffée et dans un local non humide. Une troisième et très importante application doit être faite avec une peinture destinée à préserver la laque. Il est un fait digne de mention, c'est que cette dernière couche, aux Etats-Unis où l'industrie des miroirs est si développée, est faite pour plus de 85 0/0 à l'aide d'une peinture spécialement fabriquée par une usine américaine. Cette peinture est le résultat de longs et patients essais et sèche si vite qu'on peut transporter le miroir au bout de 30 minutes. Les principaux constituants qu'elle renferme sont : blanc d'argent, noir d'ébène, noir d'argent, vernis japonais et essence de térébenthine.

Le blanc d'argent est de l'oxyde de zinc pur, exempt de fer et de sulfure. Il est broyé avec du vernis japonais sans traces d'oxyde de plomb.

Le noir d'ébène est fait avec de l'ébène calciné puis lavé et séché. Il est également broyé avec du vernis japonais.

Le noir d'argent est une sorte de bitume très pur, exempt de soufre et mélangé de noir de fumée (carbon-black). Il ne doit pas renfermer d'huile.

Quand ces constituants sont mélangés on les délaye ordinairement avec de l'essence de térébenthine et du naphte, ces deux liquides n'ayant aucune action nuisible sur le miroir d'argent.

L'utilité de deux couches d'argenterie a toujours été un sujet de discussion entre les fabricants, les uns estimant qu'une couche est suffisante, les autres qu'une seconde n'est pas beaucoup plus coûteuse et assure mieux la conservation du miroir. La quantité d'argent renfermé dans une couche est largement suffisante, mais suivant les uns on obtient un bien meilleur résultat en déposant une première fois 66 0/0 de cet argent et 33 0/0 dans une seconde couche. La couche unique laisse parfois de petits

trous dans le miroir appelés *pin-holes* qui font rejeter le miroir après laquage car on ne s'en aperçoit qu'après cette opération. Or, la seconde couche évite entièrement ces *pin holes*. Il faut, avant de l'appliquer, laver la première couche avec l'aide d'une peau de chamois.

L'auteur examine ensuite en détail les causes d'insuccès les plus fréquentes dans la fabrication des miroirs argentés, causes qu'il convient d'étudier afin de les éviter plus aisément. Il en cite cinq principales et conclut, en résumé, qu'on les évite le mieux en adoptant des méthodes lentes de précipitation de l'argent. Les ingrédients et les glaces doivent être purs de toutes traces de fer, de chlorures solubles. Une méthode d'argenterie au formol a été expérimentée, mais on a constaté que la précipitation de l'argent est tellement rapide que la couche se soulève au bout de peu de temps par manque d'adhérence<sup>(1)</sup>.

### L'industrie de l'essence de Menthe

Par M. ALBERT TODD, de Kalamazoo-Mich

Environ 90 0/0 de la quantité d'essence de Menthe produite dans le monde entier provient de la péninsule du Michigan et plus spécialement de la contrée qui environne la ville de *Kalamazoo*.

M. Albert Todd nous donne d'abord un court aperçu des origines et des premiers développements de cette industrie. La mentha piperita, ou vraie menthe est signalée pour la première fois dans l'ouvrage du Dr Eales en 1696 en Angleterre, puis en 1704 sous un nom différent. C'est LINNÉ qui lui donna plus tard son nom définitif. Cependant déjà BRAUNSCHWEIG avait signalé cinq espèces de menthe en 1500 dans un ouvrage célèbre *Liber de arte destilandi*. Il semble que le Japon ait cultivé la menthe depuis des siècles et que son usage y soit répandu depuis au moins deux mille ans; mais il s'agit d'un procédé d'extraction de l'essence très rudimentaire et d'une espèce ayant un parfum différent et très inférieur à la mentha piperita.

Suit une assez longue description de l'histoire commerciale de cette industrie. Elle commence en Angleterre en 1750 en tout petit. Cent ans plus tard elle devait atteindre dans ce pays son maximum d'importance pour décroître rapidement ensuite. Mais les usages et les termes sont tellement tenaces qu'aujourd'hui encore le commerce désigne l'essence de menthe par l'adjectif anglais quoiqu'elle n'ait

(1) Pied carré = 0 mq. 09289; livre = 453 gr. 60; once = 28 gr. 35; gallon = 4 litres 514; quart = 1 litre 136.



plus guère d'anglaise que le nom. En 1850 on cultivait en Angleterre environ 500 acres de terrain en menthe, mais à partir de cette époque la concurrence américaine commence à l'attaquer pour l'absorber rapidement. L'auteur attribue ce succès à la plus grande robustesse des plantes, à la bien meilleure qualité du sol et aux plus grands soins et améliorations apportés à la culture et à la distillation dans l'Etat de Michigan.

C'est en 1816 que l'industrie commence dans l'Amérique du Nord, probablement avec des plantes sauvages. Le centre s'établit à *Wayne-County*, qui acquiert rapidement une renommée universelle. En 1835 commence l'exploitation dans le Michigan dont la fertilité est telle et si propice à la culture de la menthe qu'en peu d'années tous les autres endroits sont rapidement abandonnés par cette industrie.

Les premières distilleries opéraient très simplement avec l'antique alambic de cuivre. En 1846 un perfectionnement important se produit, on remplace la cornue de métal par un récipient en bois dans lequel on introduit de l'eau et la plante préparée par bottes et on opère la distillation par injection de vapeur. Bientôt chaque distillerie possédait deux de ces cuves, ce qui permettait d'opérer d'une façon continue sans éteindre le foyer, l'une étant en charge, tandis que l'autre distillait et réciproquement.

De plus la distillation avait lieu beaucoup plus régulièrement sans crainte des coups de feu, et réalisait sur l'ancien système des économies de toutes sortes, notamment un accroissement très important du rendement sans aucun danger de former des produits empyreumatiques par surchauffe. La taille des cuves depuis cette époque n'a cessé de s'agrandir et, dans les quatre plus récentes distilleries installées dans les fermes du rapporteur de ce mémoire, on trouve dans chacune quatre cuves ayant ensemble une capacité de 60.000 livres en charge. Les générateurs de vapeur sont en proportion. Les manipulations des plantes sont également faites le plus possible avec des machines spéciales à vapeur très économiques. Le résidu de la distillation est essoré, étendu pour qu'il sèche, puis conservé dans des granges; il sert à la nourriture des chevaux et des bestiaux en guise de foin. Chaque distillerie peut produire jusqu'à 4.000 livres d'huile par jour quand la culture a été favorable et les plantes de bonne qualité.

Vient ensuite l'étude du sol le plus favorable à la plante. Elle se plaît dans les sols très riches du Michigan formé par l'humus provenant de la putré-

faction de plantes aquatiques qui croissaient dans ces contrées à l'époque où d'immenses lacs les recouvraient. Puis l'auteur donne en détails la manière de préparer ce sol, le semis, la culture et la récolte de la plante. Suivant *HARVESTING* la récolte doit se faire lorsque la plante est bien mûre, c'est-à-dire quand elle commence à jaunir et que sa longue fleur pourpre a atteint tout son développement à l'extrémité des tiges. C'est à ce moment qu'elle produit la meilleure qualité d'huile.

Les plantes fraîches sont mises à sécher au soleil, un peu moins qu'on ne le fait pour le foin, en évitant de faire des pertes de fleurs ou de parties de la plante pendant les manipulations. La distillation est plus rapide et donne un meilleur produit quand la plante est bien séchée; mais si elle est trop sèche, une perte sérieuse peut avoir lieu par les fleurs qui tombent. On a longtemps supposé qu'on éprouvait une perte en huile essentielle par la dessiccation et on a essayé de traiter la plante verte et fraîche dans beaucoup de distilleries; mais il faut le double de temps pour la distillation et une dépense plus grande et l'on a reconnu que la dessiccation produit un état physique des cellules renfermant l'huile essentielle très favorable à leur rupture et au départ de celle-ci; d'où la plus grande facilité de la distillation. Il est aussi d'extrême importance que la récolte tout entière soit distillée aussi rapidement que possible après la moisson.

Dans une série d'expériences (*American Druggist*, septembre 1886) l'auteur a montré qu'au bout de six mois de conservation la plante pouvait perdre presque 50 0/0 de son essence.

Ensuite la plante est placée dans les cuves en bois dont il a été question. Si la dessiccation est convenable, le courant de vapeur peut effectuer la distillation en 30 à 40 minutes mais dans le cas de plantes mal séchées, ou qui ont été exposées aux pluies froides il faut fréquemment deux heures.

La chaleur fait crever les cellules d'essence et l'huile se rend dans le condenseur où elle surnage l'eau dont il est facile de la séparer ensuite. La récolte et la distillation s'effectuent en Amérique en août et septembre. On trouvera des chiffres et des renseignements précieux sur cette industrie dans l'important ouvrage *Volatile Oils* des D<sup>rs</sup> *Gildemeister et Hoffmann*, publié sous les auspices de MM *Schimmel et Co*, de Leipzig.

Le produit en huile essentielle est très variable. Avec des plantes fleuries et dans de très favorables conditions l'auteur a obtenu 18 livres d'huile pour



2.000 livres de plantes. Mais avec des plantes pauvres et dans de mauvaises conditions à peine a-t-on pu en obtenir 1 à 1 1/2 livre; l'année 1902 a été exceptionnellement mauvaise et la quantité produite a été la plus faible connue depuis bien longtemps.

On peut estimer la production moyenne aux Etats-Unis à 200.000 livres d'essence par an, quoique plusieurs auteurs l'estiment plus élevée. Mais il est certain que la quantité d'essence de menthe vendue est beaucoup plus grande que la quantité fabriquée, par suite des falsifications. En raison de la récente et si faible production de 1902, ces falsifications se sont développées à un degré alarmant. E. J. Parry dans *Chemist and Druggist*, London, 6 décembre 1902, rapporte que sur dix échantillons indiqués comme purs il n'en a rencontré aucun véritablement digne de ce nom; et l'adultération était en générale si grossière que l'examen optique et la densité la révélaient facilement. L'auteur déplore cet état de choses et regrette que le temps et l'espace lui fassent défaut pour traiter cette très importante question et indiquer les essais analytiques à faire et les constantes de l'essence vraie.

Durant les vingt dernières années la production et la consommation de l'essence de menthe ont doublé en raison des nouveaux usages qui en ont été faits. On estime qu'environ 50.000 tonnes de plantes sont cultivées par an dans le Michigan, produisant environ 200.000 livres d'essence, à peu près la moitié de cette quantité est consommée en Amérique, le reste est exporté principalement en Europe et en Angleterre (1).

### La fabrication du noir de fumée aux Etats-Unis

Par M. GODEFROY L. CABOT, de Boston

Le noir de fumée est désigné aux Etats-Unis sous le nom de « Carbon-Black ». Il s'obtient en principe par contact direct de la flamme avec une surface froide de métal ou de pierre qui l'écrase et empêche la combustion complète. L'auteur de ce mémoire fait un historique quelque peu embrouillé de cette industrie. Le premier « Carbon black » fabriqué aux Etats-Unis semble remonter à 1864 à Philadelphie. Il servait à l'encre d'imprimerie. Cette usine existe encore. A cette époque, les inventeurs ne considéraient pas cette industrie comme suffisamment importante pour mériter d'être brevetée. Ils se sont depuis ravisés. Le premier brevet date de 1867 et jusqu'en 1872 aucun autre ne fut pris. C'est à cette

(1) La livre = 453 grammes 60.

époque que l'attention fut attirée sur les énormes quantités de gaz naturels qui se perdent dans l'atmosphère et qui offrent à cette industrie une matière première aussi abondante que bon marché. P. NIEFF et J. HOWARTH furent les premiers à les signaler et en 1872 le dernier se faisait délivrer un brevet. Son plan était de recueillir les gaz dans des gazomètres tels que ceux du gaz artificiel avec un orifice laissant échapper le surplus inutile à la fabrication. Comme la pression naturelle du gaz dans le roc excède quelquefois 500 livres et qu'on ne possédait à cette époque aucun moyen pour régulariser l'écoulement une grande perte de gaz était inévitable.

Le principe de cette industrie (que M. L. CABOT a oublié de signaler) est d'empêcher le plus possible la combustion du carbone en diminuant l'afflux de l'air. Les surfaces sur lesquelles se fait l'écrasement de la flamme ont une importance fondamentale, c'est sur elles presque exclusivement qu'ont porté toutes les transformations que les dispositifs industriels ont subi depuis cette époque. Au début on employait des tables de stéatite pourvues d'ouvertures de ventilation sans lesquelles l'acide carbonique et les autres produits gazeux inertes auraient formé une couche isolante sur le milieu des tables empêchant la flamme d'atteindre la surface, diminuant le rendement et nuisant à la bonne coloration du produit. Sur les tables étaient disposés des bacs remplis d'eau, fermés et maintenus frais par une circulation continue. Un dispositif de raclettes permettait de faire tomber le charbon de temps en temps dans un tablier de fer et de là dans des orifices de décharges. C'était là une méthode de travail très rudimentaire et très onéreuse. Le prix cependant en raison du bon marché de la matière première, après avoir été de 3 à 5 dollars la livre était tombé à 2,5, 1,5 et même 1 dol. 25.

Le second brevet pris pour le carbon-black comportait un cylindre refroidi extérieurement par de l'eau et tournant au-dessus de brûleurs placés à l'intérieur, mais il semble que ce procédé n'ait jamais été employé.

En 1875 J. HOWARTH prenait un autre brevet pour un wagonnet mobile suspendu à des rails et se mouvant dans le sens de la longueur au-dessus de la rangée des tables; le wagonnet entraînait avec lui une raclette, un cadre peu profond et, suspendues de chaque côté à ce cadre deux caisses très profondes en tôle pouvant être détachées à volonté pour en faire la vidange. Le wagonnet était entraîné par un



système de poulies et de câbles. La fonte donnait un bien meilleur résultat que la stéatite à cause de sa meilleure conductibilité rendant inutile le refroidissement. Une usine fonctionnant par ce procédé fut fondée à *New-Cumberland* et produisit un excellent noir avec un gaz naturel très riche en carbone. Après incendie et reconstruction à *Saxonburg* elle se développa mais bientôt la concurrence s'établit avec un procédé très analogue à *Gambier*. Vers cette époque et depuis, beaucoup de brevets furent pris, la plupart inutilisables.

L'industrie du noir de fumée depuis cette époque n'a cessé de se développer. Le principe des appareils actuellement employé est suivant les usines l'emploi de brûleurs rotatifs autour de surface; froides et fixes (production  $1/4$  du total), l'emploi de canaux contrariés pour recueillir le noir (production  $1/5$ ), l'emploi de plateaux de fonte rotatifs généralement de petites dimensions (production  $1/2$ ) et enfin pour le reste de la production l'emploi de cylindres rotatifs. La perfection des surfaces de condensation, qui doivent être aussi lisses que possible est une condition essentielle de bonne fabrication. Actuellement les  $2/3$  du noir fabriqué aux Etats Unis sont obtenus sur des surfaces mobiles devant des raclettes et des brûleurs fixes.

Si incroyable que cela puisse paraître ce n'est qu'après de longues années qu'on a songé à tenter les premiers essais pour éviter la perte insouciante de millions de mètres cubes de gaz naturel qui se dégagaient dans l'atmosphère.

La production totale du noir a été constamment en grandissant en même temps que diminuait le prix.

Nous avons dit qu'en 1864 le noir se vendait jusqu'à 5 dollars la livre. En 1879, après avoir baissé graduellement, il était tombé à 60 cents (environ 3 fr.) et en 1883 il n'était plus que de 7 cents (5 fr. 40) pour tomber à 4 cents en 1889. La production atteignait alors 10.000 livres par jour, en 1902 elle a atteint 20 000 livres, le prix moyen pour la bonne qualité ressort à 6 cents.

Ainsi le gaz naturel a complètement ou presque complètement remplacé le gaz artificiel et les huiles pour la production du noir de fumée. Cependant il est un fait curieux, c'est que le noir de gaz naturel ne possède pas toutes les qualités du noir au gaz artificiel, d'où la petite quantité de noir qui est encore fabriquée avec ce dernier ou avec des huiles, au prix de un dollar la livre environ et qui est employé sur une petite échelle pour certaines teintes d'encre très fines.

De nombreux efforts ont été tentés aussi pour employer le pétrole à cette industrie et il existe une usine en Pensylvanie qui utilise cette matière première depuis longtemps. Une des plus grandes difficultés qui ait été rencontrées par l'inventeur est la formation de carbone adamantin dans le noir déposé.

### L'industrie du Pétrole

Différenciations analytiques de l'huile brute, d'avec les produits de distillation et les résidus.

Par C. ENGLER, de Karlsruhe

L'industrie du pétrole prend chaque année plus d'essor. La crainte de voir les gisements s'épuiser ne saurait subsister, en présence des nouvelles sources que l'on découvre fréquemment, et des richesses que doit aussi renfermer le continent africain encore inexploré. La quantité de pétrole existant dans le sol et exploitable peut être considérée comme inépuisable.

Avec l'augmentation de la consommation du pétrole lampant la quantité de sous-produits est devenue énorme. C'est ainsi qu'en 1902 il a été extrait du sol 235 millions de quintaux (de 100 kilos) d'huile brute soit 100 millions pour l'Amérique du Nord, 115 millions pour la Russie et 20 millions pour les autres pays : Roumanie, Galicie, île de la Sunde, etc. Ces chiffres correspondent à environ 100 millions de quintaux de résidus. Si tous ces résidus étaient traités pour en extraire les parties utiles, gaz, huile à moteur, huile à graisse, paraffine, etc., ce qui n'est pas le cas, il resterait encore environ 30 à 40 millions de quintaux de derniers résidus qui possèdent une valeur certaine au moins comme combustible ou pour la fabrication d'asphalte, goudron, etc.

Considérés au point de vue énergétique et au point de vue chimique, ces sous produits possèdent donc une très grande valeur, dont l'exploitation rationnelle a été jusqu'à présent tout à fait négligée. Il faut conséquemment d'autant plus regretter que dans beaucoup de pays l'expédition de ces sous-produits qui pourraient être si utiles à certaines industries rencontre une difficulté insurmontable dans les droits très élevés en quelque sorte prohibitifs qui les frappent. C'est ainsi qu'en Allemagne l'industrie du gaz à l'eau et des petits moteurs par exemple ne peut prendre un développement sérieux parce que le tarif des douanes empêche l'introduction des sous-produits de la raffinerie du pétrole et de l'huile brute



elle-même. Comme cet état de choses provient en partie de la grande difficulté de distinguer entre eux les produits raffinés, les sous-produits et l'huile brute, par suite du manque de méthodes précises, l'auteur s'est proposé d'examiner les questions suivantes :

1) Comment distingue-t-on le pétrole brut du pétrole distillé ?

2) Peut-on reconnaître dans le pétrole brut un mélange de pétrole distillé ?

3) Comme distingue-t-on les résidus de la distillation : a) du pétrole brut ; b) du pétrole distillé ; c) du pétrole brut dont une partie seulement de la portion volatile a été distillée ou du résidu additionné avec de l'huile lourde distillée ?

Question 1. — *Comment distingue-t-on le pétrole brut du pétrole distillé ?*

Le résidu renferme principalement de l'asphalte et du brai, et éventuellement de la paraffine dure.

L'asphalte et le brai existent presque toujours dans le pétrole brut en quantités variables, mais quelques pétroles bruts tels que ceux de Montechino (Italie), quelques huiles claires du Japon, de Sumatra, de Galicie n'en renferment que des traces et même pas du tout. Le fait est rare et l'immense majorité des pétroles marchands renferment ces deux substances. La paraffine ne peut servir par elle-même seulement à l'identification car d'un côté si beaucoup d'huiles brutes en renferment, souvent elle passe en partie dans le distillat et d'autre part certaines huiles brutes en renferment une quantité plus faible que celle qu'on rencontre dans les pétroles distillés. Enfin la teneur en paraffine est excessivement variable dans une même exploitation et à plus forte raison de l'une à l'autre. Cependant le dosage de la paraffine peut présenter une certaine importance pour répondre à la question de savoir si on a affaire à une huile concrète.

L'auteur a élaboré en collaboration avec le Dr A. FLACHS une méthode de dosage de ces trois substances reposant à la fois sur les trois méthodes connues de ENGLER et BOHN, ZALOZIECKI et HOLDE.

#### Méthode de dosage de l'asphalte, du brai et de la paraffine dans le pétrole brut

Elle est basée sur la solubilité de ces trois corps dans l'éther, l'insolubilité de l'asphalte dans la ligroïne légère et du brai dans l'alcool dans lequel la paraffine est soluble à chaud.

Il existe des huiles brutes si riches qu'on peut opérer directement, mais en général on distille la

partie volatile qui passe jusqu'à 300°. Le procédé est employable aussi au dosage de ces corps dans le bitume solide.

50-100 gr. de matière première, ou mieux de résidu obtenu à 300° sont dissous dans l'éther ; la solution est précipitée par l'alcool fort en refroidissant à environ — 20° C. On filtre sur un filtre refroidi au moins à — 15° C. et on lave à l'alcool froid. Le résidu sur le filtre se compose presque exclusivement des trois corps cherchés.

L'asphalte est obtenu en épuisant à température ordinaire ce résidu par de la ligroïne dont le point d'ébullition ne doit pas être au-dessus de 45° C. filtrant, lavant à la ligroïne jusqu'à filtratum incolore séchant et pesant le résidu.

Le brai s'obtient en évaporant à sec au bain-marie la solution de ligroïne et extrayant à l'alcool fort comme ci-dessus le résidu. Le brai obtenu constitue une masse noire, soit cassante, soit visqueuse.

La paraffine s'obtient en évaporant le filtratum alcoolique en partie puis précipitant par refroidissement la matière sous la forme solide.

Pour appliquer cette méthode il faut supposer que la teneur en asphalte, brai et paraffine n'est pas trop faible. Si c'était là le cas il faudrait enrichir le produit brut soit en poussant la distillation plus loin que 300° (mais alors dans le vide pour éviter la décomposition), soit en séparant les parties résineuses par l'agitation de l'huile brute avec quelques centièmes d'SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré ; par ce traitement les résines se séparent ; on les régénère par la vapeur d'eau ou au moyen de soude et d'acide chlorhydrique concentré.

Méthode à modifier légèrement suivant les propriétés de chaque sorte d'huile brute et sa provenance. Pour quelques huiles particulières on doit aussi doser certaines substances qui leur sont propres : le soufre dans l'huile du Texas, la teneur en azote dans les huiles de la Mer rouge, d'Alsace et de plusieurs autres endroits. Ces substances se rassemblent surtout dans le résidu de la distillation.

Il est bien évident que pour des huiles brutes de provenance bien déterminée l'expert peut recueillir d'excellentes indications de la distillation fractionnée de 25 en 25° et de la densité de chacune des fractions obtenues pourvu qu'il possède des chiffres-types obtenus sur un échantillon d'origine.

Question 2. — *Peut-on reconnaître dans un pétrole brut l'addition d'huile rectifiée ?*

Avec l'aide du procédé ci-dessus il n'est pas difficile de déceler dans un pétrole rectifié une addition notable de pétrole brut, mais le contraire, l'addition



d'huile rectifiée à un pétrole brut présente d'insurmontables difficultés à l'expert à cause de l'impossibilité d'établir un type de composition. Celle-ci est non seulement variable d'un gisement à l'autre, mais aussi dans un même gisement. La distillation n'offre donc pas un moyen d'investigation suffisant.

Il n'y a pas d'autre moyen car jusqu'à présent on n'a reconnu aucune réaction différenciant le distillatum du résidu. On ne peut donc reconnaître cette addition que lorsqu'elle est manifeste et qu'on connaît exactement la provenance de l'huile brute.

Question 3. — a) Comment distingue-t-on le résidu de la distillation du pétrole brut ?

Distinction facile en ce que le résidu, dans presque tous les cas ne fournit pas ou très peu de produits volatils entre 275 et 300°.

Cependant il faut signaler que certaines huiles brutes renferment des produits qui ne distillent qu'au-dessus de 300° ; telles sont les huiles de *Terra di Lavoro* (Italie du sud), certaines huiles de Java, de Pechelbronn, etc. Mais il faut noter que ces huiles presque sans exception possèdent une haute teneur en asphalte et brai qui permet de les différencier.

Sur les points des questions 3 b. et 3 c. énoncées plus haut l'auteur donne ensuite des considérations tirées de la composition que doivent avoir les différentes portions résidu, huile brute, résidu renfermant encore ou non les huiles lubrifiantes, etc. Le poids spécifique d'un résidu normal est toujours supérieur à 0,900 à 0,920. Quelques-uns de ces résidus, ceux de Bornéo par exemple sont fluides et peuvent être utilisés en addition avec des huiles lubrifiantes. Par la distillation ils donnent encore des produits huileux quoique déjà une partie en ait été distillée. Le point de fusion et la densité sont les caractéristiques des résidus. Ces résidus ne doivent pas couler dans l'appareil de KRAMER et SARNOV au-dessous de 55° C. Ce chiffre pourrait être abaissé par une réglementation douanière plus propice mais il pourrait être à craindre qu'on ne passât des huiles de graissage en douane avec des résidus libres de droits.

### L'essai à la soude dans l'analyse commerciale des pétroles

Par M. BERGNER de Bakou. Laboratoire des frères Nobel.

L'essai à la soude (*natron probe*, des allemands) également appelé essai de *Charitschkow* est employé par l'auteur depuis de longues années comme contrôle de fabrication. On sait que le pétrole est puri-

fié par un traitement à l'acide sulfurique suivi d'un lavage à fond à grande eau et finalement d'un traitement avec une lessive de soude étendue pour neutraliser et enlever les acides naphthéniques. L'essai à la soude consiste à agiter le pétrole avec de la lessive de soude, séparer cette lessive par un entonnoir à robinet et la saturer par l'acide chlorhydrique. D'après l'intensité du trouble qui se produit alors on peut apprécier la pureté relative du pétrole analysé. Ce trouble provient des acides naphthéniques qui s'étaient dissous dans la soude. Or, par simple oxydation il se forme de ces acides dans le pétrole que l'on conserve. On ne peut donc conclure de cet essai à un mauvais raffinage. Au contraire, comme moyen de contrôle de raffinage, sur place et immédiatement l'essai est tout à fait recommandable.

En résumé l'auteur de cette communication propose de rayer l'essai à la soude du contrôle commercial et de lui substituer le dosage des cendres comme seul exact pour reconnaître un bon raffinage.

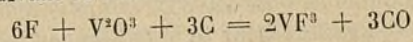
### Fabrication électrolytique du vanadium et de ses alliages

Par M. Gustave GIN.

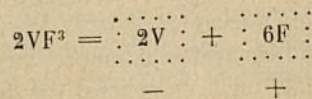
Le principe de ce procédé repose sur la grande conductibilité du trioxyde de vanadium et sur la facilité avec laquelle on obtient le trifluorure de vanadium en attaquant le trioxyde par le fluor en présence du carbone.

Pour montrer comment on peut utiliser ces propriétés caractéristiques, supposons que l'on électrolyse du fluorure ferreux en solution dans le fluorure de calcium fondu en faisant usage d'une anode formée par un mélange intimement aggloméré de trioxyde de vanadium et de carbone, la cathode étant constituée par un bain de fer métallique.

Le fluorure ferreux étant décomposé par le courant, le fluor dégagé au contact de l'anode attaque le trioxyde de vanadium qui cède son oxygène au carbone tandis qu'il se forme du trifluorure de vanadium suivant la réaction :



Le fluorure de vanadium formé entre en dissolution dans le fluorure de calcium et s'électrolyse à son tour





Le vanadium mis en liberté se combine avec le fer métallique libéré à la cathode et forme à l'anode une nouvelle quantité de fluorure de vanadium qui s'électrolyse de nouveau de telle sorte que le fluorure ferreux dont il a été question ne sert qu'à amorcer l'opération et à fournir le fluor qui sert de véhicule de transport pour faire passer le vanadium de l'anode à la cathode.

Nous allons indiquer le mode opératoire.

Le trioxyde de vanadium préparé par calcination de l'acide vanadique en présence du carbone, est mélangé avec une proportion convenable de charbon de cornue et de brai pulvérisés, de manière à obtenir par malaxage à chaud une pâte homogène et plastique.

Après agglomération dans un pétrin spécial chauffé extérieurement, la pâte passe dans un moulin où elle est écrasée par des meules d'acier très pesantes. La pâte sortant du moulin est pilonnée, puis étirée par pression hydraulique au moyen d'un appareil à filière semblable à ceux qui sont usités pour la fabrication des électrodes en charbon. On obtient finalement des masses prismatiques ou cylindriques qui sont cuites à l'abri du contact de l'air dans des fours à haute température.

Les électrodes ainsi fabriquées sont conservées jusqu'à leur emploi à l'abri de l'air et de l'humidité sous une couche de matière pulvérulente sèche.

La fabrication de ces électrodes a été étudiée de concert avec le Docteur Gans, et a procuré à l'auteur l'acide vanadique nécessaire aux expériences.

La résistance spécifique de ces électrodes a été mesurée au Laboratoire Central d'Electricité de Paris avec le concours de MM. Chaumat, Delon et Petitalot et a été trouvée égale à 13700 microhms-centimètres à la température de 15° C. Les électrodes constituées comme il vient d'être dit paraissent pouvoir supporter une densité de courant égale aux 7/10 de celle que l'on adopterait pour les électrodes en charbon de même section.

L'anode du four est constituée par un faisceau d'électrodes obtenues comme il vient d'être dit ; la cathode est formée par un bloc d'acier. Certaines dispositions sont imposées par la haute température de fusion du vanadium et des alliages qui le contiennent en quantité notable.

Pour les alliages à plus de 25 0/0 de vanadium, la section cathodique doit être notablement inférieure à la surface active des anodes. On obtient un bon rendement et un bain suffisamment fluide avec une densité moyenne de 2 ampères par centimètre

carré de section droite des anodes et de 6 ampères par centimètre carré de cathode, le voltage de régime étant compris entre 11 et 12 volts.

Comme il a été dit au début, le fluorure ferreux introduit dans le bain au début de l'opération ne sert que pour amorcer l'électrolyse. Néanmoins, comme il se perd une certaine quantité de fluor transformé en tétrafluorure de carbone gazeux au contact du carbone en excès dans le mélange constituant l'anode, il convient, pour compenser cette perte, d'ajouter au bain, de temps à autre une certaine proportion de fluorure ferreux.

Le fer constituant le bain est introduit à l'état métallique et par petites quantités à la fois, après chaque coulée de ferrovanadium. Si l'on n'introduit pas de fer dans le bain, on peut obtenir du vanadium à peu près pur, mais dont la coulée est extrêmement pénible et que l'on doit extraire du four à l'état solide.

Il est vraisemblable que ce procédé s'appliquera dans des conditions identiques à la fabrication industrielle des alliages du vanadium avec d'autres métaux tels que le cuivre, l'aluminium, le manganèse, etc.... Il suffit de remplacer le bain cathodique de fer par un bain du métal qui doit intervenir dans l'alliage.

### Fabrication du sulfate de cuivre

Par G. GIN

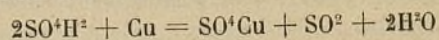
#### Généralités

Les procédés habituels de fabrication du sulfate de cuivre reposent généralement sur l'attaque directe du cuivre ou du bioxyde de cuivre par l'acide sulfurique.

Cette méthode est acceptable lorsque la production du sulfate de cuivre est simplement la conséquence d'autres opérations métallurgiques de plus grande importance, soit par exemple lorsqu'il s'agit d'isoler les métaux précieux alliés au cuivre.

Dans ce cas, la cémentation des dissolutions cuivreuses vient logiquement à la suite des opérations principales et il est tout naturel d'utiliser le cuivre de ciment pour la production du sulfate de ce métal.

Mais il faut remarquer d'abord que l'attaque directe du cuivre de ciment exige l'intervention de la chaleur et comporte une notable perte d'acide sulfurique dégagé sous forme d'acide sulfureux conformément à la réaction :





De plus, le cuivre de ciment est toujours impar et ne contient guère plus de 60 à 70 0/0 de cuivre, et l'on ne peut obtenir par attaque directe qu'un sulfate également impur, alors que les exigences de la consommation limitent maintenant à un et demi ou deux pour cent seulement la proportion maxima d'impuretés.

On est donc obligé de procéder d'abord à l'épuration du ciment par fonte, affinage et grenailage, et pour éviter les pertes de réactifs, on procède ensuite à l'oxydation du ciment par rôtissage dans des fours à mouffles. Cette dernière opération est dispendieuse, car elle dégage d'abondantes fumées entraînant des pertes importantes de métal, que l'on atténue imparfaitement par la construction de chambres à poussières et de tours de condensation dans lesquelles on recueille les matières solides expulsées des fours.

C'est pour remédier à ces inconvénients que j'ai recherché un procédé permettant la production industrielle du sulfate de cuivre en partant directement des minerais sulfurés, ou des mattes pauvres, et sans passer par la préparation intermédiaire du métal.

#### Méthode de sulfatation directe des mattes ou minerais

Le minerai (ou matte) convenablement broyé est soumis dans un four à moufle à un grillage oxydant suffisamment prolongé pour que la totalité du sulfure de cuivre soit transformée en oxyde ou sulfate. Ce résultat n'est atteint qu'après la dissociation complète du sulfate de fer et la décomposition partielle du sulfate de cuivre formé. On peut considérer qu'en pratique il n'existe plus de cuivre à l'état de sulfure quand les quatre cinquièmes du sulfate de cuivre sont transformés en bioxyde.

Quand l'opération est complète, on fait passer le minerai de la sole du four à moufle sur l'aire d'un canal de refroidissement dans lequel on dirige, additionnés d'air en quantité suffisante, les gaz sulfureux provenant de l'oxydation du soufre et de la dissociation des sulfates.

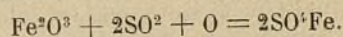
Ces gaz cheminent avec le minerai que l'on transporte progressivement par pelletage vers l'extrémité du canal de refroidissement opposée au four de grillage.

Par suite de l'abaissement de la température, il se produit entre le minerai et les gaz sulfureux une suite d'équilibres chimiques semblables à ceux que l'on observe dans le *tube à chaud et froid* de Sainte-Claire Deville.

On met ainsi en présence du minerai calciné un mélange d'anhydride sulfureux et d'air qui, par l'action catalytique bien connue du peroxyde de fer et du sulfate de cuivre, forme de l'anhydride sulfurique, lequel, à une température moins élevée, transforme en sulfates l'oxyde de cuivre d'abord, puis le peroxyde de fer. Il faut observer qu'en raison de sa tension de dissociation plus élevée aux températures par lesquelles passent successivement le minerai, le sulfate ferrique ne peut se former qu'après le sulfate de cuivre.

La transformation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique s'effectue dès que la température s'abaisse en dessous de 750° centigrades et la vitesse de réaction paraît maxima entre 550 et 600° centigrades.

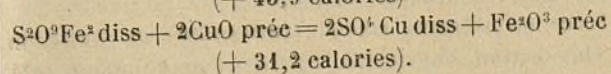
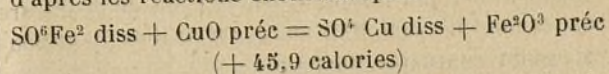
Il convient de ne pas descendre en dessous de 500° pour éviter qu'il ne se forme un sulfate ferreux par la réaction :



Enfin, il importe d'observer qu'au-dessus de 500° il ne peut se former que des sulfates ferriques basiques ( $\text{S}^2\text{O}^3$ ,  $\text{Fe}^2$ ,  $\text{SO}^4\text{Fe}^2$ ).

Un idéal qui a déjà été caressé par plusieurs inventeurs consisterait à limiter les réactions à l'unique sulfatation du cuivre, en laissant le peroxyde de fer intact, le surplus des gaz sulfureux étant dirigé dans un appareil de régénération d'acide sulfurique (chambres de plomb ou dispositif d'oxydation par contact).

Mais ce réglage des réactions est impossible et j'ai reconnu qu'il y avait intérêt à produire au contraire la plus grande quantité possible de sulfate ferrique basique qui sert ultérieurement de véhicule pour le transport de l'acide sulfurique sur d'autres parties du minerai. Le minerai sulfaté comme il vient d'être dit, soumis à une lixiviation méthodique, donne des lessives chaudes et concentrées que l'on fait digérer à chaud avec du minerai grillé à mort et contenant par conséquent tout le cuivre à l'état de bioxyde. Le sulfate ferrique sulfate le cuivre, tandis que le fer est précipité à l'état de peroxyde d'après les réactions exothermiques :



On obtient ainsi des solutions de sulfate de cuivre relativement pures que l'on traite comme il sera dit plus loin.



J'ajouterai que ce mode de sulfatation n'est pas indispensable et que l'on peut employer également un grillage quelconque poussé jusqu'à l'oxydation complète avec sulfatation ultérieure par voie humide ; car l'épuration dont il va être parlé réalise complètement la séparation des sulfates de fer et de cuivre.

#### Epuration des solutions de sulfate de cuivre

Les impuretés contenues dans les solutions brutes de sulfate de cuivre, peuvent toujours se ramener par voie de cristallisations séparées à la seule présence du fer à l'état de sulfates ferrique et ferreux.

Pour arriver ensuite au sulfate de cuivre pur, je réduis le sulfate ferrique à l'état de sulfate ferreux que je sépare ensuite du sulfate de cuivre par un moyen purement physique utilisant les variations de solubilité respective des deux sels à température élevée.

Des recherches de M. ETARD sur les solutions saturées à haute température, il résulte que le coefficient de solubilité du sulfate de cuivre pur passe par un maximum à une température voisine de 110° centigrades et décroît ensuite très lentement. La solubilité du sulfate ferreux est maxima un peu en dessous de 100° centigrades et diminue ensuite rapidement pour devenir nulle à une température inférieure à 160° centigrades.

Si l'on met simultanément les deux sels en présence de l'eau, on observe que leurs solubilités respectives suivent des lois toutes différentes de celles qui correspondent aux solutions des sulfates pris isolément. La solubilité du sulfate ferreux croît d'abord avec la température plus rapidement que celle du sulfate de cuivre ; puis les variations changent de sens, et au delà de 100° centigrades les solubilités respectives reprennent l'allure qui caractérise les sels isolés, de telle manière qu'à 160° centigrades environ, il ne reste plus que du sulfate de cuivre en solution, tandis que le sulfate ferreux est complètement précipité.

J'ai déduit de ces observations le procédé de séparation des deux sels dont la description suit :

Le minerai quelconque sulfureux ou autre ou les mattes dont il s'agit d'extraire du sulfate de cuivre est soumis à un traitement préalable tel que les sulfures métalliques soient transformés en sulfates, puis à une lixiviation méthodique de manière à obtenir, comme je l'ai dit plus haut, des solutions de sulfates saturées et aussi chaudes que possible, contenant du sulfate de cuivre et une proportion

plus ou moins élevée de sulfate de protoxyde de fer.

Si la solution contient encore un peu de sulfate ferrique, on y fait passer un courant d'acide sulfureux qui réduit le sel de peroxyde et le transforme en sulfate ferreux.

La solution maintenue à une température voisine de l'ébullition est alors filtrée et ne contient plus que du sulfate de cuivre et du sulfate de protoxyde de fer. Elle est injectée à l'aide d'une pompe d'alimentation dans une chaudière tubulaire en cuivre rouge, dans laquelle elle est chauffée jusqu'à ce que le manomètre indique une pression de 10 kil., c'est-à-dire à une température voisine de 180° centigrades, température à laquelle le sulfate de protoxyde de fer ne peut plus exister en solution tandis que le sulfate de cuivre est encore très soluble.

Il y a lieu de faire remarquer ici que l'on a intérêt à employer des solutions concentrées, mais sans que cette concentration atteigne la saturation maxima du sulfate de cuivre, car on précipiterait en même temps que le sulfate de protoxyde de fer un peu de sulfate de cuivre.

Une concentration de 350 à 400 grammes de sulfate de cuivre par litre de solution est favorable à la séparation.

Il convient de provoquer une active circulation dans le faisceau tubulaire, pour qu'il ne s'y forme pas de dépôts adhérents aux parois des tubes. Du reste ces dépôts, lorsqu'ils se produisent, s'enlèvent facilement quand la chaudière est au repos et par un simple lavage à l'eau froide.

On utilise ensuite la propre pression de la solution pour la refouler dans un filtre-pressé dont les plateaux creux sont chauffés par la vapeur de 10 kil. de pression afin d'atténuer autant que possible la vitesse de refroidissement de la solution.

Le liquide trouble pénètre entre les toiles où il abandonne le sulfate ferreux en suspension, tandis que la solution de sulfate de cuivre débouche dans un réservoir de cristallisation.

Lorsque les capacités limitées par les toiles filtres sont remplies par le précipité de sulfate ferreux, on arrête l'opération et on dirige les solutions à filtrer sur un autre filtre-pressé.

La circulation de vapeur étant interrompue on lave les plateaux à l'eau pure qui dissout rapidement le sulfate de fer. Les solutions obtenues sont envoyées pour cristallisation dans un réservoir spécial.

Le filtre-pressé étant ainsi parfaitement nettoyé, on peut le faire servir pour une nouvelle filtration,



l'opération étant rendue continue par l'emploi alternatif des deux filtres-presses.

Il convient encore de remarquer que le nettoyage du filtre-presse s'opérant par simple lavage, il n'y a lieu d'effectuer le deserrage des plateaux que pour le remplacement des toiles détériorées.

Les solutions de sulfate de cuivre sont dirigées dans des cristallisoirs en bois doublé intérieurement de plomb. On suspend dans les cristallisoirs des bandelettes de plomb sur lesquelles viennent se fixer les cristaux de sulfate.

La cristallisation étant achevée au bout de 5 à 6 jours on soutire alors les eaux-mères et l'on fait égoutter les cristaux que l'on essore à la turbine et que l'on sèche avant de les emballer.

Les eaux-mères rentrent en circulation pour la production de nouvelles solutions.

## BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

### FRANCE

#### Produits et procédés chimiques.

- 327 832. — 30 décembre 1902. — Benker et Hartmann. — Four à griller les pyrites.  
 327 878. — 31 décembre 1902. — Jaubert. — Préparation d'hydrogène au moyen de dérivés du calcium.  
 328 245. — 5 janvier 1903. — Sté pour l'Exploitation des Procédés G. Claude. — Séparation de l'oxygène et de l'azote de l'air.  
 328 293. — 6 janvier 1903. — The Improved Process Manufacturing Co. — Fabrication de l'amidon.  
 328 415. — 10 janvier 1903. — Woltereck. — Production synthétique d'ammoniaque.  
 328 425. — 10 janvier 1902. — Foelsing. — Fabrication de dérivés métalliques alcalins du formaldéhyde.  
 317 604. — 6 janvier 1903. — Chatillon. — Add. Traitement des minerais d'antimoine.  
 328 431. — 12 janvier 1903. — Thilo. — Flacon à chlorure d'éthyle et autres liquides volatils.  
 328 490. — 14 janvier 1903. — Syndicat pour l'Exploitation des Inventions du Professeur Oettli. — Procédé électrolytique pour la fabrication du blanc de plomb.  
 328 492. — 14 janvier 1903. — Merck. — Production des acides cc-dialcoylbarbituriques.  
 328 493. — 14 janvier 1903. — Merck. — Fabrication des acides cc-dialcoylbarbituriques.  
 328 494. — 14 janvier 1903. — Merck. — Production d'uréides des acides dialcoylacétiques.

328 609. — 19 janvier 1903. — Schlutius. — Procédé et appareil pour soumettre les gaz, vapeurs, etc., à l'action de l'éteincelle électrique.

328 658. — 21 janvier. — Co Française du Celluloïd. — Composition et préparation des matières plastiques à base de nitro-cellulose.

328 674. — 21 janvier 1903. — Schlutius. — Préparation du formiate d'ammonium et de l'ammoniaque.

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

328 357. — 8 janvier 1903. — Alary Ruelle et Choisy. — Obtention d'effets d'irisation sur gélatine et tous autres subjectiles par le moyen du collodion.

328 604. — 19 janvier 1903. — Shokoff. — Transformation des acides de la série oléique en lactones.

328 672. — 21 janvier 1903. — Langheld. — Préparation de nouveaux produits cosmétiques.

### ANGLETERRE

#### Produits et procédés chimiques.

- 20 271. — 10 novembre 1900. — Vis. — Purification du saumure le débarrassant des sels calcium.  
 20 353. — 12 novembre 1900. — Karper. — Appareils à refroidir ou aérer les liquides et purifier les gaz.  
 20 864. — 19 novembre 1900. — Basle Chemical Works. — Acides sulfuriques de composés aromatiques.  
 20 801. — 17 novembre 1900. — Bronnert. — Cellulose pour fils.  
 21 153. — 22 novembre 1900. — Sté la Force. — Extraction continue de protoplasma de levure.  
 21 214. — 23 novembre 1900. — Orlovsky. — Fabrication des carbures.  
 21 376. — 26 novembre 1900. — Kessler. — Appareil à concentrer l'acide sulfurique.  
 21 560. — 28 novembre 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Production d'anhydrides organiques par le chlore et l'acide sulfureux mélanges.  
 21 571. — 28 novembre 1900. — Alliot. — Appareil à évaporer ou concentrer les liquides dans le vide.  
 21 819. — 1<sup>er</sup> décembre 1900. — Deutsche Gold et Silber Scheide Anstalt. — Préparation de la cyanamide et de ses composés.  
 21 820. — 1<sup>er</sup> décembre 1900. — Deutsche Gold et Silber Scheide Anstalt. — Cyanures alcalins.  
 21 821. — 1<sup>er</sup> décembre 1900. — Badische Anilin et Soda-fabrik. — Acide phénylglycocolle-o-carboxylique.  
 21 912. — 3 décembre 1900. — Hrodmanik. — Récipient mélangeur et agitateur.  
 21 914. — 3 décembre 1900. — Hrodmanik. — Récipient mélangeur et agitateur.  
 22 121. — 5 décembre 1900. — Craig. — Purification des cyanures alcalins.  
 22 214. — 6 décembre 1900. — Sté Chimique des Usines du Rhône. — Production des p-amidobenzo-sulfonides.



- 22 758. — 13 décembre 1900. — Fabwerke v. Meister Lucius. — Acide phényl-glycine-o carboxylique.  
 23 052. — 17 décembre 1900. — Gibson. — Perfectionnement aux tours pour la fabrication de l'acide sulfurique.  
 22 238. — 7 décembre 1900. — Knoll. — Préparation du biacétate d'anthrapurpurine.  
 22 391. — 8 décembre 1900. — Fabwerke v. Meister Lucius. — Préparation du camphorate normal et acide de phényldiméthylpyrazolone et diméthylamidodiméthylphénylpyrazolone.  
 22 482. — 10 décembre 1900. — Craig. — Préparation des cyanures alcalins.  
 22 488. — 10 décembre 1900. — Reim. — Production de silicates alcalins.  
 22 855. — 14 décembre 1900. — Fox. — Appareil à déterminer la quantité d'hémoglobine du sang.  
 22 887. — 14 décembre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Préparation des acides et aldéhydes aromatiques.  
 23 244. — 19 décembre 1900. — Kaufmann. — Cristallisation pour sels.  
 23 320. — 19 décembre 1900. — Rock. — Préparation des oxydes de fer à l'aide de tournures.  
 23 343. — 19 décembre 1900. — Stevens. — Produit chimique pour traiter les rhumatismes.

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

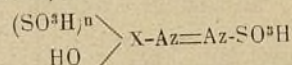
- 20 348. — 12 novembre 1900. — Brooke. — Appareil à séparer la graisse de la vapeur.  
 20 437. — 13 novembre 1900. — Swanton. — Bidon à pétrole, huile, etc.  
 20 725. — 17 novembre 1900. — Worstall. — Fabrication du vernis.  
 20 528. — 14 novembre 1900. — Hackel. — Succédané de colle ou glu.  
 21 469. — 27 novembre 1900. — Edson. — Extraction de gélatine et d'huile de poisson.  
 21 368. — 26 novembre 1900. — Le Brun. — Réservoirs pour emmagasiner, le pétrole, l'essence.  
 21 467. — 27 novembre 1900. — Edson. — Appareil à extraire la gélatine, la colle, l'huile, etc., des poissons.  
 21 468. — 27 novembre 1900. — Edson. — Appareil à extraire la gélatine, la colle, l'huile, etc., des poissons.  
 21 810. — 30 novembre 1900. — Cressonnières. — Appareil à mouler le savon.  
 21 994. — 4 décembre 1900. — Sté Le Giroleum. — Machine à fabriquer les tubes de gélatine.  
 22 602. — 11 décembre 1900. — Warr. — Graisse végétale comestible remplaçant le beurre.  
 22 867. — 14 décembre 1900. — Hudnall. — Lubrifiants ou graisse.  
 22 954. — 13 décembre 1900. — Stanley. — Extraction d'huile de fibres à papier et d'engrais des graines de coton.  
 23 151. — 18 décembre 1900. — Burt Manufacturing Co.

Récupération des huiles et graisses de la vapeur d'échappement.

- 23 804. — 23 décembre 1900. — Klumpp. — Savons durs à glycérine.  
 149. — 2 janvier 1900. — Scott. — Récupération des matières grasses de l'eau de condensation.  
 279. — 4 janvier 1901. — Rauch. — Composé de goudron s'employant à froid.  
 313. — 5 janvier 1901. — Hughes. — Boîte pour dentifrices et produits analogues.

#### Matières colorantes. Couleurs. Encres.

- 21 731. — 30 novembre 1900. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Production d'indigo par un mélange d'acide o chloro-benzoïque et de glycolcolle.  
 21 897. — 3 décembre 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Colorants bleus de la série de l'anthraquinone.  
 21 898. — 3 décembre 1900. — Farbenfabriken v. Bayer. — Dérivés alcoylés et aliphyl des colorants soufrés.  
 21 970. — 4 décembre 1900. — Lange. — Colorants d'oxycétone.  
 22 297. — 7 décembre 1900. — Oehler. — Préparation de colorants monoazoïques par les acides sulfodiazophénol et naphtholsulfoniques



- 22 397. — 8 décembre 1900. — Oehler. — Colorants mono- et disazoïques préparés par les oxytriazoles et leurs acides sulfoniques.  
 22 456. — 10 décembre 1900. — G. für Anilin Fabrikation. — Colorants sulfonates de la série diphénylnaphtylméthane.  
 22 989. — 15 décembre 1900. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Colorants préparés par les thiophénols et leurs dérivés xanthiques.  
 23 231. — 19 décembre 1900. — British Oil et Cake Mills. — Encre d'impression.  
 23 419. — 21 décembre 1900. — Cassella. — Préparation de colorants pour cuirs et coton mordancé au tannin par les 2:7 amido-oxy et 2:7 dioxy-4:5 diméthylacridines.  
 23 657. — 27 décembre 1900. — Boehringer. — Colorants de la série triphénylméthane préparés par l'acide amido-phényltartrique.

#### 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 de chaque brevet. Accompagner chaque demande d'un mandat-poste.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Co.

Offr

Jeune chimiste  
Lyon, actuellement  
maison de produits  
rue de la Cité, à Vi

Chimiste diplô  
rale (voie sèche et  
sulfurés complexes  
fabrication. — A.-I.

Ingénieur-Chi  
aux divers matéria  
naissances sur inst  
aire. France ou étr

Industriel, pos  
mentaire ou parfum  
tats. — On accepte  
Est. — Faire offre

PE

V. Minil, à Yo  
l'étude dont vous

Baron Dubard  
dans le prix-coura  
blement condition

Rey, à Marseill  
Saint-Germain, à l  
due par voie de  
recherches appro

Analyses des co  
seurs à l'Institut  
Wachsarten), li

La 4<sup>ème</sup> édition  
ceux qui de loin  
chaleureux accue  
favori de BESSE  
prématurée du m  
qui vient de pa  
remarquablement  
le développement  
corps gras.

Le volume est  
I. — Constitua  
II. — Propriété  
III. — Déterm  
tance pour l'ana  
IV. — Méthod  
V. — Analyse  
VI. — Etude d  
nue.

VII. — Métho  
quantitative des  
VIII. — Recl  
étrangères diss  
IX. — Essai d  
des corps gras.

X. — Essai d  
XI. — Essai d  
XII. — Descri  
XIII. — Exen

Dans l'édition  
chapitres IX et  
ration de certa  
comme le pro  
stein pour les  
plus dans le c  
constantes des



# Offres et Demandes de l'Industrie Chimique

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

## OFFRES ET DEMANDES

**Jeune chimiste**, sortant de l'Ecole industrielle et de la Faculté de Lyon, actuellement dans l'industrie, désirerait 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).

**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).

## PETITE CORRESPONDANCE

V. Minil, à Yokohama. — Entièrement à votre disposition pour l'étude dont vous nous entretenez.

Baron Dubardy, villa Colon. — Le corps qui vous intéresse figure dans le prix-courant. — Par quantités importantes obtiendrez probablement conditions spéciales.

Rey, à Marseille. — Adressez-vous à Poulenc frères, 122, boulevard Saint-Germain, à Paris. — Votre lettre du 14 juillet ne peut être répondue par voie de la petite correspondance et doit comporter des recherches approfondies.

## BIBLIOGRAPHIE

**Analyses des corps gras et cires**, par BENEDIKT et ULZER, professeurs à l'Institut Technologique de Vienne (Analyse der Fette und Wacharten), In-18°, 940 pages avec figures, prix : 22 francs 50.

La 4<sup>ème</sup> édition de ce remarquable ouvrage vient de paraître et tous ceux qui de loin ou de près s'occupent des corps gras réserveront le chaleureux accueil dû à une œuvre capitale et féconde. — L'élève favori de BENEDIKT, l'éminent professeur ULZER a repris à la mort prématurée du maître, la rédaction de la 3<sup>ème</sup> édition et puis de la 4<sup>ème</sup> qui vient de paraître. — Tout en conservant l'esprit d'exposition, remarquablement méthodique de BENEDIKT, il a donné à cette œuvre le développement que comportent nos connaissances actuelles sur les corps gras.

Le volume est divisé en 13 chapitres :

- I. — Constituants des corps gras et cires.
- II. — Propriétés physiques et chimiques des corps gras et cires.
- III. — Détermination du « non gras » et préparation de la substance pour l'analyse.
- IV. — Méthodes d'essai physiques.
- V. — Analyse élémentaire des corps gras.
- VI. — Etude qualitative et scientifique des corps gras d'origine connue.
- VII. — Méthode générale pour la détermination de la composition quantitative des corps gras et des mélanges des corps gras.
- VIII. — Recherche et détermination quantitative des substances étrangères dissoutes dans la substance grasse ou fondues avec elle.
- IX. — Essai des matières premières et des produits de l'industrie des corps gras.
- X. — Essai des corps gras liquides.
- XI. — Essai des corps gras solides.
- XII. — Description des différentes espèces de corps gras et cires.
- XIII. — Exemples divers.

Dans l'édition actuelle on remarque le développement donné aux chapitres IX et XII. — Le professeur ULZER s'est adjoint pour l'élaboration de certaines parties de cet ouvrage des hommes remarquables, comme le professeur KLAUDY pour les essais des lubrifiants, WALLENSTEIN pour les moellons et dégras ; Dr. WIEGER pour les vernis. — De plus dans le chapitre XII, 49 espèces nouvelles ont été décrites et les constantes des divers corps gras et cires ont été présentées à chaque

espèce sous forme de tableaux, facilitant un aperçu d'ensemble. — Nous aurons tout dit, en ajoutant que ce volume est le *vade-mecum* indispensable du chimiste appelé à étudier les corps gras et cires.

**Vade mecum du chimiste**, publié par J.-B. BAILLIÈRE ET FILS. — Recueil de méthodes d'analyse avec bases d'appréciation concernant les matières fertilisantes, les aliments pour le bétail, la sucrerie, la distillerie, la brasserie et les denrées alimentaires.

Cette publication, parue sous les auspices du Syndicat des chimistes de Belgique, avec la collaboration de Aulard, Bilteryet, Crispo, Efront, Johnson, Mainsbreeq, Ranwez, Sachs, Spinette et Xhoneux, est non une compilation de procédés, mais une sélection de méthodes, faite par des spécialistes, grâce à l'expérience desquels le chimiste est à même, sans tâtonnements préalables, d'adopter la méthode d'investigation la plus pratique, la plus rapide et la plus exacte.

La plupart des procédés préconisés sont (à part quelques procédés originaux) ceux adoptés et suivis par les laboratoires officiels ou agréés de l'Etat ou bien par les sociétés industrielles pour les transactions commerciales.

A la fin de l'ouvrage, sous forme de tableaux, sont résumés les documents physiques et chimiques d'emploi journalier : conversions de mesures, thermomètres, densités, propriétés des corps, etc.

Le format commode et l'édition élégante de ce volume documentaire rendent sa lecture autant agréable que féconde.

**Viellissement des vins et spiritueux**, par FRANTZ MALVEZIN.

Le vieillissement des vins est une des questions les plus importantes pour l'industrie viticole, tant au point de vue de leur conservation qu'à celui de l'amélioration de leur qualité. L'auteur nous présente, avec compétence et méthode, les divers procédés en usage, qu'il passe au crible de son expérience.

La première partie, traitant le vieillissement des vins, comporte neuf chapitres :

1. Vieillissement naturel. — 2. Tentatives de vieillissement des vins. — 3. Vieillissement par évaporation. — 4. Vieillissement par la chaleur. — 5. Vieillissement par congélation. — 6. Vieillissement par l'air. — 7. Dépôt des vins. — 8. Pasteuroxyfrigorie. — 9. Prix de revient comparé du vieillissement des vins.

La deuxième partie de l'ouvrage traite du vieillissement des spiritueux et comporte deux chapitres :

1. Vieillissement naturel. — 2. Vieillissement artificiel.
- La troisième partie est constituée par un appendice, consacré à la question des antérieures, au point de vue des brevets.

Cet ouvrage si complet rendra d'incontestables services à la viticulture, cette industrie essentiellement nationale.

**L'acide salicylique**, par H. PELLET, chimiste-conseil, vice-président de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies.

L'auteur, ainsi que le mentionnent les sous-titres de son ouvrage, étudie l'acide salicylique au triple point de vue :

1. Propriétés, recherches et dosage ;
2. De la présence normale de l'acide salicylique dans le règne végétal ;
3. De la question des vins portugais.

Successivement sont décrits dans un ordre systématique les divers procédés d'investigation proposés et sont soumis à l'examen critique de l'auteur.

Une très complète bibliographie par noms d'auteurs et par publications termine le volume.

**Petroleo del Neuquen (Sierra Lotena)**, par Dr. E. HERRERO-DUCLOUX, professeur à la Faculté des sciences de Buenos-Ayres.

L'auteur étudie dans cette brochure les caractères de l'huile provenant de cette région de la République Argentine.

**Nota sobre datos hidrotimétricos**, par Dr. E. HERRERO-DUCLOUX, professeur à la Faculté des sciences de Buenos-Ayres.

L'auteur étudie les limites de sensibilité de procédé hydrotimétrique au point de vue absolu et examine les anomalies observées au point de vue des causes premières.

N. CH.



# PRIX-COURANT DES PRODUITS CHIMIQUES

SAUF VARIATIONS

Acétate d'alumine 8°.....	les 100 kil.	30
— de soude cristallisé.....	—	40
Acétone en touries 58°.....	—	175
Acide acétique crist.....	—	155
— 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.....	—	305
— fluorhydrique.....	—	175
— lactique 25°.....	—	135
— nitrique jaune 36°.....	—	31
— 40°.....	—	37
— blanc 36°.....	—	32
— 40°.....	—	38
— pur 36°.....	—	50
— 40°.....	—	60
— oxalique.....	—	80
— phénique cristallisé.....	—	160
— liquide ambré.....	—	35
— phosphorique blanc indust.....	—	75
— pierique cristallisé.....	—	325
— sulfureux.....	—	8
— sulfurique 53°.....	—	5 75
— 60°.....	—	6 75
— 66° ordinaire.....	—	10
— 66° pur.....	—	35
— au soufre.....	—	16
— tartrique.....	—	325
Albumine d'œufs.....	le kilogr.	6 50
— du sang.....	—	2 20
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.....	—	42
— de blé fleur.....	—	56
Ammoniaque du gaz 22°.....	—	40
— liquide 28/29°.....	—	60
— pure.....	—	80
Arséniate de potasse pharm.....	le kilogr.	3
— de soude.....	—	75
Arsenic en poudre.....	les 100 kil.	40
Benzine cristallisable.....	—	60
— lourde industrielle.....	l'hectolitre.	48
— type régie.....	—	60
Bi-carbonate de potasse.....	les 100 kil.	85
— de soude.....	—	30
Bi-chromate de potasse.....	—	78
— de soude.....	—	58
Bi-oxyde de baryum.....	—	120
Bi-sulfite de chaux 11°.....	—	10
— de soude 35°.....	—	17
Borax cristaux.....	—	42
— poudre.....	—	45
Borate de manganèse.....	—	175
Campbre en pains.....	—	575
Carbonate d'ammoniaque.....	—	110
— de soude cristallisé.....	—	12
— de manganèse.....	—	70
Carbure de calcium.....	les 100 kil.	60
Cérésine blanche.....	—	300
— ordinaire.....	—	250
— jaune.....	—	200
Céruse broyée surfine.....	—	60
— poudre fine.....	—	58
Chlorate de baryte.....	—	180
— de potasse.....	—	100
— de soude.....	—	115
Chlorure de baryum.....	—	20
— de calcium fondu.....	—	14
— desséché.....	—	29
— de chaux 105/110.....	—	20
— de zinc exempt de fer.....	—	»
— ordinaire.....	—	49

Chromate de potasse.....	les 100 kil.	155
Dextrine.....	—	52
Ether sulfurique 56°.....	—	125
— 60°.....	—	»
— 62°.....	—	130
— 65°.....	—	140
Gélatine blanche.....	le kilogr.	300
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°.....	—	18
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
Naphtaline blanche.....	—	33
— paillettes.....	—	27
Nitrate de baryte.....	—	50
— de potasse.....	—	53
— de strontiane crist.....	—	76
Nitrite de soude.....	—	80
Orpin.....	—	80
Orseille.....	—	65
Oxalate neutre de potasse.....	—	107
Oxychlorure d'étain.....	—	180
Oxyde de cuivre.....	—	225
— de fer noir.....	—	80
— rouge.....	—	33
Ozokerite.....	—	180
Paraffine raffinée.....	—	155
Permanganate de potasse.....	—	130
Phosphate de soude industriel.....	—	30
Potasse d'Amérique vraie.....	—	75
— caustique.....	—	78
— perlasce.....	—	53
Prussiate jaune de potasse.....	—	180
Sel ammoniac pour piles.....	—	75
— blanc.....	—	115
— de soude 90/92.....	—	16
— Solvay 80/85.....	—	20
Silicate de soude.....	les 100 kil.	12
— de potasse.....	—	23
Soude caustique 70/72.....	—	38
— purifiée.....	—	75
Soufre en canons.....	—	22
— fleurs.....	—	24
— précipité.....	—	132
Sulfate d'alumine.....	—	16
— de baryte.....	—	12
— de cuivre.....	—	38
— de fer cristallisé.....	—	8
— de magnésie.....	—	12 50
— de manganèse.....	—	100
— de nickel.....	—	175
— ammoniacal.....	—	140
Sulfate de soude neutre.....	—	8 50
— anhydre.....	—	15
— acide.....	—	6
Sulfate de zinc aiguilles.....	—	20
Sulfite de soude cristallisé.....	—	25
Sulfure d'antimoine.....	—	48
— 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.	240
Verdet raffiné.....	—	170