

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

PREMIERE PARTIE

Mémoires et articles originaux — Traductions — Revues bibliographiques

N° 492

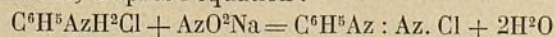
TOME XVI

DÉCEMBRE 1905

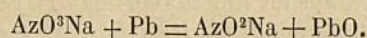
LES NITRITES ALCALINS ET LEUR PRÉPARATION

Par R. ROBINE et M. LENGLEN.

La fabrication des nitrites alcalins et du nitrite de sodium en particulier a pris en ces dernières années une remarquable extension, due au débouché considérable que ces produits trouvent dans la fabrication des matières colorantes azoïques, si employées en raison de la beauté et de la vivacité des tons qu'elles fournissent et de la simplicité de leur préparation. On sait en effet que l'industrie des matières colorantes azoïques utilise en grande quantité les produits nitreux et plus particulièrement le nitrite de soude, et que par exemple les composés diazoïques prennent naissance par l'action de l'acide azoteux soit libre, soit à l'état naissance (action d'un acide sur un nitrite) sur les amines aromatiques ou leurs sels. C'est ainsi que l'acide azoteux réagissant sur le chlorhydrate d'aniline, donne le chlorure de diazobenzène, d'après l'équation :



Plusieurs procédés ont été mis en œuvre pour la production des nitrites alcalins : le plus couramment employé est celui qui consiste à réduire l'azotate de soude ou salpêtre du Chili, par le plomb métallique.



A vrai dire, le nitrite de soude fabriqué par ce procédé, n'est que le sous-produit de la fabrication du minium, mais, comme nous le verrons, un sous-produit excessivement important.

Les matières premières employées sont, comme nous l'avons dit, le nitrate de soude et le plomb métallique.

Le nitrate de soude ou salpêtre du Chili utilisé est purifié, néanmoins il contient toujours des traces de chlorure de sodium, des iodures, des iodates, etc. Il doit contenir le moins possible de NaCl, ce composé étant nuisible à la bonne marche de la fabrication. Quant aux iodates il est facile de les éliminer comme nous allons le voir.

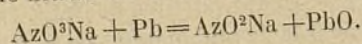
Le plomb employé doit être aussi pur que possible, la présence de métaux étrangers pouvant provoquer la décrépitation de toute la masse fondue. L'antimoine est surtout à craindre.

En pratique, l'opération a lieu de la manière suivante :

On se sert de chaudières en fonte de capacités variables suivant les usines. Les uns préfèrent les petites marmites, d'autres emploient de grandes chaudières. Ces appareils sont chauffés à feu nu, mais ils sont protégés contre l'action directe de la flamme par des voûtes en maçonnerie réfractaire.

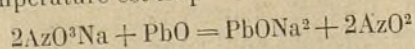
On commence par fondre le nitrate de soude en vue d'éliminer l'eau hygroscopique et de provoquer la décomposition d'une partie de iodures et des iodates qu'il contient. Cette décomposition a lieu à la température de la fusion ignée c'est-à-dire vers 310°. Puis on élève la température à 400-420° et à ce moment on commence l'introduction du plomb. Celui-ci est coulé en feuilles étroites, il doit être introduit avec précaution, par petites quantités à la fois, 5 à 10 kgr., et en ne faisant pas de nouvelle addition de métal avant que la précédente ne soit, après agitation ininterrompue, transformée en oxyde de plomb. En effet, s'il y a une trop grande quantité de plomb en présence, celui-ci se rassemble au fond de la masse, et il suffit alors de la moindre élévation de température, pour que la réaction devienne tellement intense, qu'elle entraîne la fusion de la chaudière, et par suite sa mise hors d'usage, sans compter les dangers qu'un tel accident peut faire courir aux ouvriers chargés de la surveillance des appareils, pour la même raison il faut veiller soigneusement à ce qu'il ne se produise aucune élévation de température de crainte de voir rapidement le récipient se trouer on ajoute si besoin du salpêtre froid ou on diminue le feu. Pendant l'introduction du plomb la masse doit être maintenue sans cesse en agitation. Celle-ci peut être faite à la main à l'aide de cuillers, ou mécaniquement, comme l'indique notre croquis.

La quantité de plomb à employer est un peu plus forte que celle indiquée par la théorie, 207 parties pour 85 de nitrate de soude si l'on veut obtenir un bon rendement, il est indispensable d'employer un excès de 15 à 20 0/0. En général on emploie 250 à 300 kgr. de plomb, 280 kgr. en moyenne pour 100 kgr. de nitrate de soude. En réalité, la réaction



n'est pas aussi simple que l'indique cette équation il se produit des réactions secondaires.

Tout d'abord la décomposition du salpêtre par le plomb à la température de 420-500° a pour effet de provoquer une décomposition partielle du nitrite formé : il se produit de l'oxyde de sodium qui s'unissant à l'oxyde de plomb, donne naissance à du plombite de soude. L'oxyde de sodium peut également se former et produire du plombite de soude et ce, aux dépens non plus du nitrite, mais du nitrate, si la température est trop élevée.



et de fait il se dégage pendant l'action du nitrate sur le plomb des vapeurs nitreuse.

On transforme ordinairement 70-90 0/0 du salpêtre employé, quelques centièmes de celui-ci restant non transformé.

Quand tout le plomb a été introduit on remue encore pendant quelques instants à l'aide de cuillers en fonte, on coule la masse fondue en minces filets dans l'eau froide ou dans des eaux mères ou eaux de lavages provenant d'opérations antérieures et contenant un peu de nitrate, en agitant pour activer la dissolution.

On a alors une solution contenant du nitrite de soude, du salpêtre non décomposé, de la soude caustique tenant de l'oxyde de plomb en dissolution (plombite de soude), et les impuretés solubles du nitrates de soude employé : chlorure de sodium, sulfates, etc. L'insoluble est constitué par de l'oxyde de plomb et du plomb en excès ayant échappé à la réaction et un peu de peroxyde de plomb.

Il importe essentiellement de précipiter entièrement des solutions le plomb qui s'y trouve à l'état de composés solubles. En effet, ces produits sont nuisibles pour la fabrication des matières azoïques.

La solution est neutralisée complètement par de l'acide nitrique étendu, marquant 6-8° Bé, il se reforme ainsi du nitrate de soude, tandis que l'oxyde de plomb est précipité sous forme d'hydroxyde de plomb insoluble. On peut également faire usage d'acide sulfurique dilué, ou d'une solution d'azotate de plomb. L'emploi de l'acide sulfurique n'est guère recommandable, car il se forme du sulfate de soude, qui, se déposant ensuite sous forme de sel anhydre dans les appareils de concentration, peut ainsi occasionner de gros ennuis. On peut également précipiter le plomb par l'acide carbonique. On détruit ensuite le carbonate de soude donné par l'acide nitrique et il se reforme du salpêtre.

La liqueur ainsi neutralisée est séparée du résidu insoluble, par filtration, ordinairement à l'aide de filtres à vide et elle est concentrée jusqu'à ce qu'elle marque à chaud 40-45° Bé. Cette concentration, très coûteuse, se faisait autrefois dans des chaudières en fer, chauffées par un serpentin de vapeur. Depuis quelques années, on a singulièrement diminué la dépense en charbon nécessaire à cette évaporation, et par suite le prix de revient, par l'emploi d'appareils à vide présentant quelque analogie avec ceux employés en sucrerie et les résultats obtenus permettent de recommander tout particulièrement ce mode opératoire.

Les liqueurs concentrées sont coulées dans des cuves ou cristalliseurs en fer, où elles sont abandon-

nées à la cristallisation. Les cristaux sont ensuite redissous, s'ils ne sont pas suffisamment, purs ou bien essorés, lavés, séchés. L'essorage se fait à l'aide de turbines. La dessiccation a lieu dans des séchoirs chauffés à 50° par la vapeur, les cristaux sont ensuite emballés dans des fûts doublés de papier parchemin.

Les eaux mères sont évaporées et soumises à une nouvelle cristallisation. Elles donnent une deuxième, troisième et quelquefois quatrième cristallisation à faible teneur en nitrite, et qui sont d'ailleurs redissoutes dans les lessives plus pures. Les eaux mères résiduelles sont finalement évaporées à siccité, et peuvent remplacer partiellement le salpêtre frais, dans la préparation de la masse fondue; elles retiennent la majeure partie du salpêtre qui, étant plus soluble que le nitrate reste dans les eaux mères.

On peut encore opérer d'une autre façon: la masse fondue est coulée en plaques. Celles-ci après refroidissement sont cassées, et lessivées. On sépare par filtration dans le vide la litharge et le plomb et les solutions après concentration sont soumises à des cristallisations fractionnées; on obtient ainsi des cristaux de moins en moins purs, et les impuretés s'accumulent dans les eaux mères. A la quatrième cristallisation on décompose le plombite par addition d'eau acide.

Le nitrite pur doit être neutre et non alcalin.

Le procédé de fabrication des nitrites que nous venons sommairement de décrire est le plus employé, néanmoins il en existe quelques autres que nous ne pouvons passer sous silence.

Balzer a proposé en 1897 de traiter un mélange fondu de nitrate de soude et de soude caustique par du fer finement divisé. A cet effet, on charge dans une marmite de fonte à parois très épaisse 500 kilogrammes de nitrate de soude et 300 kilogrammes de soude caustique. La masse fondue est maintenue continuellement en agitation et on y projette par petites portions 225 kilogrammes de fonte de fer pulvérisée. On laisse la réaction se continuer pendant 5 à 6 heures, en agitant. La masse d'abord grise prend peu à peu une couleur brun chocolat. On la lessive à l'eau, et on sépare par filtration l'oxyde de fer qui s'est formé. Le nitrate est ensuite extrait des solutions par cristallisation, ces eaux mères étant concentrées et retournant dans les charges suivantes.

Taquet (1898) recommande l'emploi du cuivre, inutile de dire que ce doit être là un procédé très coûteux.

Le procédé de Paul (1896) consiste à réduire le nitrate de soude par du soufre en présence d'un alcali caustique.

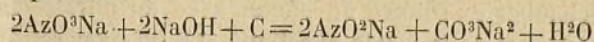
Dans une marmite en fonte, on fond 50 kilogrammes de nitrate de soude avec 12 kilogrammes de soude caustique à 70 0/0. Quand la masse est fondue, on introduit peu à peu et en remuant 3 kgr. 500 de soufre pulvérisé. La température doit être telle que le soufre ne brûle pas. On la règle de manière que la masse soit en fusion tranquille et on ajoute:

12 kilogrammes de soude caustique et 3 kgr. 500 de soufre.

La masse s'épanouit, on élève alors la température jusqu'à ce qu'elle redevienne fluide et claire et on se rend compte de temps en temps des progrès de la réaction par des prises d'essai où l'on dose le nitrite formé. Quand la formation de ce sel cesse, l'opération est terminée, et il ne reste plus qu'à lessiver, concentrer et séparer par cristallisation, le nitrite du sulfate de soude formé.

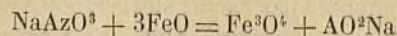
Knop (1897) remplace le soufre par du charbon sous forme de coke.

Dans une marmite à agitation on fond 300 kgr. de nitrate de soude et 120 kgr. de soude caustique à 90 0/0, et on ajoute à la masse fondue, en remuant, un mélange de coke et de soude caustique obtenu en délayant 31 kgr. de coke dans 120 kgr. de soude caustique fondue, et en cassant cette masse en petits fragments après refroidissement. La réaction, de l'auteur, est très calme, elle est achevée en 3-4 heures, et elle donne un rendement voisin de celui indiqué par l'équation:



on obtient ensuite une solution de nitrite et de carbonate de soude facile à séparer par cristallisation.

La Chemische Fabrik Grunau, Landschoff et Mayer. (1897) emploie l'oxyde ferreux. La réaction est la suivante.



Le procédé, d'après les auteurs, présente l'avantage de donner du nitrite très facile à séparer de l'oxyde Fe^3O^4 , et presque pur du premier jet. Les proportions employées sont 2.500 kgr. d'oxyde ferreux FeO pour 1.850 kgr. de nitrate de soude.

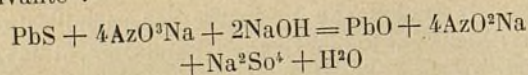
Plusieurs procédés ont été brevetés pour la fabrication des nitrites par les nitrates et les sulfures.

Les fabriques de produits chimiques de Leopoldshall, en particulier (1897) conseillent de chauffer les nitrates alcalins avec des pyrites en présence d'alcalins caustiques.

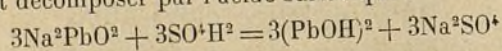
La marche du procédé est la suivante : on dissout dans une petite quantité d'eau 10 parties de nitrate de potasse ou de soude et 11,5 parties de soude ou de potasse à 90 0/0, et dans cette liqueur on ajoute, en brassant de manière à obtenir un mélange bien intime 2,25 parties de pyrite en poudre très fine. La masse est ensuite évaporée jusqu'à complète siccité et commencement de fusion dans un appareil à agitateur. Le feu et le soufre s'oxydent aux dépens du nitrate qui se réduit en nitrite. La réaction est nette, calme, sans déflagration, ni mousse. Il ne reste plus, la réaction une fois terminée, qu'à lessiver à l'eau et à séparer par cristallisation le nitrite et le sulfate.

Dans le procédé Elsbach et Pollini (1898) on emploie non plus la pyrite, mais la blende pulvérisée que l'on ajoute à un mélange en fusion de salpêtre (34 parties) et de soude caustique (8 parties). La réaction est très nette, la masse restant constamment fluide. On obtient comme résidu de l'oxyde de zinc qu'on sépare par filtration, après avoir repris la masse fondue par l'eau. Les solutions de nitrite sont ensuite concentrées et mises à cristalliser. Elles ne contiennent pas, suivant les auteurs, d'autres impuretés que des sulfates et par suite la purification du nitrite est très facile. Quant à l'oxyde de zinc, il peut être utilisé comme tel (il ne contient que des traces de soufre) ou être traité comme une blende en vue de l'extraction du zinc métallique.

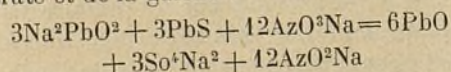
Le procédé Mac Gougan (1898) présente quelques analogies avec ces deux derniers procédés et se rapproche également du procédé au plomb. Il consiste à chauffer du sulfure de plomb avec du nitrate de soude et de la soude caustique. La réaction est la suivante :



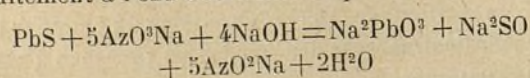
il se forme également du plombite de soude que l'on peut décomposer par l'acide sulfurique :



on peut éviter la formation du plombite en ajoutant du nitrate et de la galène :



en opérant par la formule ci-dessous on obtient du plombate de soude que l'on peut décomposer par traitement à l'eau bouillante ou par un acide.

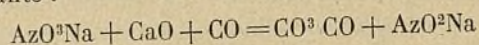


Le procédé des frères Flick (1900) fait emploi de l'acide sulfureux comme réducteur. Il consiste à faire passer dans un appareil approprié un courant de gaz privé autant que possible d'air dans un mélange d'hydrates ou de carbonates et de nitrates alcalins, ou alcalino-terreux porté au rouge ; jusqu'à ce que tout le nitrate soit transformé en nitrites.

Comme proportion les auteurs indiquent 160 kgr. de chaux vive et 200 kgr. de salpêtre.

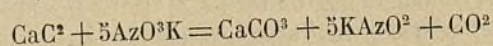
Le procédé de MM. de Becchi et Thibault breveté en (1897) consiste à opérer la réduction du nitrate au moyen de gaz contenant de l'oxyde de carbone, tels que les gaz de générateurs ou de hauts fournaux en présence de chaux, et à l'exclusion des bases dont les carbonates sont solubles.

Dans la pratique on opère comme suit : on éteint, à chaud, 209 kgr. de chaux vive avec une solution concentrée de 200 kgr. de salpêtre. La masse poreuse, chauffée dans un four à cornues, est soumise à l'action énergique de gaz réducteurs riche en CO. On reprend ensuite par 400 litres d'eau, filtre, concentre et abandonne à la cristallisation. La réaction est la suivante :



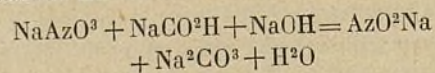
Les eaux mères sont jointe, à l'eau employées dans une opération suivante.

Jacobsen, dans son procédé breveté en 1893 utilise l'action réductrice des carbures métalliques. On sait que si l'on chauffe un nitrate avec du charbon ou des substances carbonées, il se produit une réaction plus ou moins vive, accompagnée d'une déflagration et le nitrate n'est réduit que partiellement en nitrite. Il n'en est pas de même, suivant l'auteur, si on emploie un carbure. La réaction est au contraire très modérée, et contrairement aux expériences de Moissan (C. R. CXVIII, 504) les auteurs ont ainsi réussi à préparer des nitrites avec un très bon rendement, suivant l'équation :



en projetant peu à peu du carbure de calcium, dans du salpêtre fondu. La réaction terminée on lessive, filtre, concentre et fait cristalliser.

Goldschmidt (1894) emploie les formiates ou leurs constituants. La réaction est la suivante :



Elle est très nette, et n'est pas violente comme on serait porté à le croire, de sorte que l'on peut opérer sur des quantités assez considérables sans avoir à

redouter de déflagration et d'explosion. On doit opérer en présence d'un excès d'alcali et le rendement est presque théorique. On sépare le nitrite formé par cristallisation, après avoir caustifié le carbonate de soude pour le faire rentrer en fabrication dans les opérations suivantes, ou l'avoir retiré en partie à l'état de cristaux de soude. Dans un autre brevet, Goldschmidt conseille l'emploi des constituants du formiates : alcali caustique et oxyde de carbone à chaud. On fait un mélange intime de parties égales d'hydrate de soude et de salpêtre en fondant ensemble les deux corps et les réduisant en poudre fine après refroidissement. Ce mélange est ensuite chauffé dans une atmosphère d'oxyde de carbone comprimé, à une température telle que l'absorption puisse se faire activement sans que la masse commence à fondre.

Quand la moitié de l'hydrate de soude est transformé en formiate la fixation de l'oxyde de carbone s'arrête, et on se trouve alors avoir en présence les trois sels constitutifs de la réaction, il suffit alors d'élever la température jusqu'à la fusion pour que le nitrate soit presque quantitativement transformé en nitrite. On peut réaliser la fabrication en une seule phase en diluant le mélange de nitrate et d'alcali avec un corps poreux qui empêche le tassement lorsque la température atteint le voisinage du point de fusion. L'absorption de l'oxyde de carbone est alors beaucoup plus rapide.

Le procédé de Goldschmidt est très séduisant, et fournit, paraît-il, de remarquables résultats.

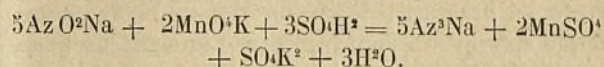
Le procédé Nehner (1896) fait usage du courant électrique. L'auteur prépare un mélange de charbon ou de coke, avec des combinaisons oxygénées des corps qui, comme le bore, le silicium, le titane, le vanadium, le magnésium, peuvent s'unir à l'azote à haute température, et il soumet ce mélange à l'action du four électrique en y faisant un courant d'azote ou de mélange gazeux convenable renfermant cet élément. Les composés oxygénés sont réduits et l'azote se combine alors avec le bore, le silicium, etc., pour former des azotites que l'on traite d'une façon convenable pour les transformer en nitrites alcalins.

Le procédé Rendalle et Cimiotti (1900-1901) fait également usage du courant électrique. Il consiste à le faire passer dans un électrolyte renfermant un ou plusieurs nitrates. Les anodes sont en zinc, et les cathodes en charbon, et on produit ainsi, outre des nitrites, de l'oxyde de zinc.

Analyse. — Le nitrite commercial titre de 95 à 99 0/0 et la détermination de son titre a une importance

capitale dans l'industrie des matières colorantes azoïques.

Le dosage industriel se pratique d'après la méthode suivante, basée sur la réaction :



On prépare une solution à 2-5 0/0 de nitrite pur, et une solution de permanganate à 8 grammes par litre. On prend 40 centimètres cubes de cette solution que l'on verse dans 350 centimètres cubes d'eau distillée auxquels on a ajouté 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/10. Le mélange est porté à la température de 40°, et on y fait couler goutte à goutte la solution de nitrite pur, en agitant. On arrête quand une goutte de nitrite décolore le permanganate au bout de 2 minutes. On note le nombre de ccm. employés et on répète la même opération avec le nitrite à essayer. Le rapport entre les deux nombres trouvés donne le pourcentage en nitrite pur.

On peut également doser les nitrites en utilisant la réaction de formation des diazoïques, mais cette méthode, quoique sensible, est sujette à erreurs, et on lui préfère le procédé au permanganate.

On prépare d'abord une solution de sulfanilate de soude en ajoutant 200 gr. d'acide sulfanilique à une solution de 150 grammes de carbonate de soude et complétant à un litre.

On prend 10 centimètres cubes de cette solution. On y ajoute 10 centimètres cubes d'HCl et de glace. Puis on y fait couler goutte à goutte une solution de nitrite pur au 1/10. Quand la solution est devenue limpide, on fait des touches sur du papier à l'iodure d'amidon. Le dosage est terminé quand il se produit sur le papier une tache noire. On répète l'opération avec le nitrate à essayer.

LE LABORATOIRE DE CHIMIE RÉSINIÈRE

DE BORDEAUX (4).

Le temps n'est plus où le ministre de l'Instruction publique pouvait, en tirant sa montre, dire avec certitude : « Il est trois heures : tous les élèves de rhétorique de France composent en version grecque, et, dans toutes les Facultés des sciences, commence le cours de géométrie analytique ». — Bien au contraire, nos Universités tendent de plus en plus tous

(4) D'après les publications officielles du laboratoire des résines de l'Université de Bordeaux.

les jours à se rendre maîtresses de leur enseignement, à le diversifier suivant les régions où sont établis leurs sièges, et à l'adapter aux besoins des industries locales. C'est ainsi que Nancy a créé une école de brasserie, Besançon des cours de mécanique appliquée à l'horlogerie, et Bordeaux un laboratoire de chimie où sont étudiées uniquement les questions ressortissant à l'industrie des résines.

En novembre 1900, l'Université bordelaise a institué auprès de sa Faculté des sciences un laboratoire de chimie résinière, et l'a placé sous la direction du professeur Vèzes. Le but dans lequel ce laboratoire a été fondé est triple :

1° En tant que « *laboratoire technique* », il s'est mis en mesure de fournir aux usines landaises des ingénieurs-chimistes possédant les connaissances techniques très spéciales que comporte l'étude des questions résinières, et qui n'ont été nulle part ailleurs, jusqu'à présent, l'objet d'un enseignement systématique; ses élèves au jour où ils sont appelés à prendre la direction d'une usine landaise, se trouvent ainsi en état de la faire profiter des découvertes récentes faites, soit à l'étranger, soit au laboratoire même; mais surtout, ils peuvent y faire eux-mêmes des découvertes de nature à donner à leur industrie un nouvel essor;

2° En tant que *laboratoire d'analyses et d'essais techniques*, il fournit aux propriétaires, industriels, commerçants et consommateurs, les moyens de faire faire rapidement et à peu de frais l'essai des matières résineuses (gomme, essence, produits secs, huiles, etc.) qu'ils récoltent, fabriquent, vendent ou achètent,

3° En tant que *laboratoire de recherches*, enfin, il est le siège de travaux scientifiques tendant à fournir aux industriels landais des données précises sur les divers problèmes que leur pose la pratique, à perfectionner leurs méthodes actuelles de récolte et de traitement des produits résineux, à en créer de nouvelles, à tirer enfin de ces produits des dérivés nouveaux, et, par suite, à leur trouver de nouveaux débouchés.

Les ressources du laboratoire proviennent de plusieurs sources: les analyses effectuées par lui pour le compte de particuliers font entrer dans sa caisse particulières des sommes relativement peu importantes (232 fr. 50 en 1903, 360 francs en 1904); ses revenus principaux proviennent des subventions qui lui sont accordées par la Faculté des sciences de

Bordeaux (5.735 francs en 1903, 5.433 francs en 1904), le Conseil général de la Gironde (500 francs) et des Landes (500 francs), les Chambres de commerce de Bordeaux, Mont-de-Marsan, Bayonne (500 francs chacune), la ville de Bordeaux (1000 francs), la Société des amis de l'Université de Bordeaux (100 francs), la Société d'agriculture de la Gironde (50 francs), les communes des Landes et de la Gironde (1.990 francs en 1903, 1.745 francs en 1904), des industriels et des particuliers (295 francs en 1903, 188 francs en 1904). Quant à ses dépenses, elles sont réduites à leur strict minimum, et se sont élevées en 1903 à 5.960 francs et à 5.278 fr. 80 en 1904.

Il n'est pas superflu d'insister sur la véritable éloquence des chiffres de ce budget minuscule. Grâce à la ténacité et à l'activité du professeur Vèzes, l'argent nécessaire à la vie matérielle du laboratoire est fourni par ceux mêmes qui retirent de ses travaux le bénéfice le plus immédiat, et ce n'est que justice d'admirer qu'avec de si faibles ressources, la station résinière de Bordeaux puisse mener à bien les travaux importants qu'elle a entrepris.

L'enseignement porte sur la récolte de la gomme, sa distillation, l'histoire chimique des produits secs (colophanes et brais), les dérivés pyrogénés des brais (huiles de résine) et sur leurs dérivés alcalins, les savons résineux. A cause de l'étude de cette dernière question, il a été conduit à s'occuper des acides gras, à montrer quelles analogies rapprochent la colophane de certains d'entre eux, et à expliquer ainsi comment elle se trouve appelée à figurer à côté d'eux dans la fabrication de leurs dérivés alcalins, les savons.

Les cours ont été suivis d'une façon régulière par les étudiants de la Faculté, et particulièrement par les élèves de l'Ecole de chimie, mais aussi par un certain nombre d'industriels de la région, résiniers, stéariniers et savonniers, d'autant plus désireux d'être renseignés sur la théorie des procédés en usage dans leurs usines que, depuis plus de dix ans, il n'avait été fait à la Faculté des sciences de Bordeaux aucun cours, public ou privé, sur l'industrie des corps gras.

Le service des essais techniques a eu à faire surtout des analyses d'essence de térébenthine. A plusieurs reprises, des essais de gomme lui ont été demandés: mais les échantillons soumis étaient trop peu abondants pour permettre la détermination directe, par une distillation comparable aux distillations indus-

trielles, de son rendement en essence et en produits secs. La nécessité rendant ingénieux, le chef du laboratoire a pu, très habilement, arriver aux résultats cherchés en employant une méthode indirecte très élégante qui peut être résumée ainsi: dissolution d'un poids connu de gemme dans un poids connu de benzine; élimination par filtration des impuretés solides et de l'eau; dosage de l'acidité de la solution benzénique, fournissant sa teneur en colophane, et mesure enfin, de son pouvoir rotatoire, fournissant sa teneur en essence.

L'attention du service des essais a été attirée sur des falsifications assez fréquentes, effectuées au moyen de pétroles plus ou moins rectifiés, de manière à présenter une densité et des conditions d'ébullition comparables à celles de l'essence, et offerts aux fabricants et aux commerçants sous des noms divers (*white spirit*, etc.). — Le laboratoire a été amené par là à étudier et à trouver les moyens de perfectionner les méthodes de recherche des pétroles dans l'essence, de telle sorte qu'il est possible actuellement quand une essence ainsi fraudée est soumise à son examen, d'en extraire *en nature* le pétrole qu'elle contient, et, par suite, de démontrer sa présence d'une façon tout à fait irréfutable.

Le principal intérêt que présentent les travaux du laboratoire chimique de l'industrie résinière consiste dans les découvertes qui en sont sorties et dans les publications qu'il a faites.

1° *Recherches sur les pins et leurs produits immédiats.* — Au cours de ces dernières années, M. Pitard, aujourd'hui chargé de cours à l'Ecole préparatoire de médecine et de pharmacie de Tours, continuant ses études antérieures sur les pins à résine des Etats-Unis, s'est attaché à faire connaître exactement ce qu'est le pin maritime au point de vue de la structure de son bois, de la forme et de la disposition de ses canaux résinifères. C'est par là que doit évidemment commencer toute étude scientifique des procédés industriels, la parfaite connaissance des matières premières étant la base nécessaire de toute investigation sur les perfectionnements possibles de l'extraction des produits. Ces travaux, et ceux de M. Labatut sur la coloration de la colophane ont conduit un certain nombre de propriétaires landais (1) à modifier le procédé ancien de récolte de la gemme. En diminuant l'évaporation et l'oxydation que subis-

sent les gouttes de gemme avant de tomber dans le pot, on obtient à la distillation, avec un plus grand rendement en essence, des produits secs moins colorés. A ce point de vue, le mode idéal de récolte serait celui qui consisterait à recueillir la gemme en vase clos, et absolument à l'abri de l'air. Malheureusement, c'est là un desideratum difficilement réalisable: on le réalise cependant, dans une certaine mesure, en astreignant les résiniers à remonter le pot plusieurs fois par saison (toutes les deux ou trois amasses par exemple), de manière à abréger le trajet que parcourt la gemme sur la carre. Ce procédé (dit méthode à *pot remonté*) fournit des résultats intéressants. Dans toutes les parcelles mises en expérience (1), à chaque remontée du pot, le résinier recueillait, en même temps que la gemme molle qui s'y trouvait contenue, le barras concrété sur la carre depuis la remontée précédente. Au contraire, dans les parcelles forestières où la récolte était faite par le procédé ordinaire et dont les produits devaient être comparés à ceux des parcelles précédentes, la gemme molle était seule recueillie à chaque amasse, le barras étant laissé sur l'arbre pour être récolté en totalité à la fin de chaque saison. Par suite de cette circonstance, les produits à comparer n'étaient pas entièrement comparables, et, il était à prévoir que la récolte par le procédé ordinaire donnerait une gemme plus riche en essence et plus pauvre en produits secs que la récolte à pot remonté. C'est ce que l'expérience a confirmé: la distillation comparative des deux sortes de gemme a donné en effet les résultats suivants, qui sont des moyennes obtenues en totalisant les essais faits comparativement pendant tout le cours de la campagne 1904.

	Gemme distillée.	Essence obtenue.	Rendement en essence.
	en kilog.	en kilog.	0/0
Gemme ordinaire	33,793	6,934	20,5
Gemme à pot remonté	25,922	4,965	19,2

Au contraire, on constate une supériorité de rendement pour la gemme à pot remonté, si l'on adjoint à la gemme ordinaire la quantité de barras correspondante, et à l'essence que fournit la distillation de cette gemme celle que fournirait la distillation de ce barras. C'est ainsi que, aux 33.793 kilogrammes de gemme ordinaire correspondent 8.210 kilogrammes de barras, donnant à la distillation 922 kilogrammes d'essence; ajoutant ces quantités à celles qui figu-

(1) La Teste, forêt usagère et usine de la Société coopérative des propriétaires forestiers,

(1) Rapport du professeur Vèzes sur le fonctionnement du laboratoire en 1904-1905.

rent dans la première ligne du tableau ci-dessus, on obtient pour le rendement en essence de la gemme ordinaire — barras compris — le nombre 18,7 0/0 inférieur à celui que fournit la gemme à pot remonté.

En revanche, le rendement en produits secs de la gemme à pot remonté est supérieur de quelques kilogrammes pour cent à celui de la gemme ordinaire. Mais c'est surtout au point de vue de la coloration que les produits secs obtenus dans les deux cas présentent une différence sensible : cette différence correspond au moins à un degré, souvent même à deux et trois, de la classification usuelle des colophanes, la gemme à pot remonté donnant toujours des colophanes plus claires que la gemme ordinaire. Cette différence, jointe à l'accroissement du rendement en produits secs, compense sensiblement la diminution du rendement en essence, de telle sorte que le prix de vente d'une barrique de gemme est à peu près le même dans les deux cas. Le bénéfice de l'opération consiste alors dans ce fait que la récolte à pot remonté supprime la récolte du barras en fin d'année sans diminuer la quantité totale de matière récoltée : c'est ainsi qu'une parcelle forestière qui, par le procédé ordinaire, donne chaque année 80 barriques de gemme molle et 20 barriques de barras, donnera par le nouveau procédé 100 barriques au moins de gemme molle, et point de barras. La barrique de gemme molle valant en moyenne 20 francs de plus que la barrique de barras, on voit que le bénéfice réalisé est de 400 francs, soit 4 francs par barrique de matière récoltée.

2^o *Recherches sur la gemme et son traitement.* — Le professeur Vèzes s'est occupé des conditions théoriques qui permettent de réaliser avec succès l'opération effectuée dans les usines landaises sous le nom de *préparation de la térébenthine*. La gemme brute étant fondue, et la masse hétérogène obtenue fortement brassée, on détermine, en l'abandonnant au repos, la séparation complète de la couche de térébenthine, qui est de la gemme purifiée et fondue, et de la couche aqueuse formée par l'eau de végétation tenant en suspension des impuretés abondantes, mais cette séparation ne s'effectue qu'à la condition qu'entre les densités des couches, il existe une différence suffisante. De la nécessité d'une étude théorique permettant de connaître les variations de densité de la térébenthine en fonction de la température et de la concentration, et de rapporter à la densité de l'eau à la même température, les chiffres ainsi établis. On sait que l'eau a, de 0 à + 100, des densités variant de 1 à 0,959, soit entre ces deux tempéra-

tures, un écart de 0,041 seulement. Il n'en est pas de même de l'essence de térébenthine ni de ces diverses dissolutions de colophane dans l'essence qui portent le nom commun de térébenthines. Pour une essence de térébenthine pure, la densité passe de 0,878 à 0,801 suivant que la température passe de 0 à + 100. C'est donc une différence de 0,077 ; pour une térébenthine à 72 0/0 de colophane par exemple, la densité passe de 1,020 à 0,949 pour le même écart de température. C'est une différence de 0,071. Si l'on trace les courbes représentant les densités de l'eau, de l'essence pure et des diverses térébenthines, à des températures comprises entre 0 et + 100, la courbe de l'eau sera moins inclinée que celles des térébenthines : elle sera même coupée par certaines d'entre elles (par celle notamment des térébenthines contenant environ 75 0/0 de colophane). Le graphique tracé montrera par exemple que la densité de la térébenthine à 72 0/0 de colophane est plus grande que celle de l'eau à 0, inférieure à celle de l'eau à + 100. Si l'on effectue une « préparation de térébenthine » avec une gemme correspondant à cette composition — ce qui est le cas pour les gemmes du pin maritime au moment où elles arrivent à l'usine : elles ont alors une composition telle que la térébenthine qui en résulte contient de 70 à 80 0/0 de colophane — et qu'on la porte à + 100, il se formera deux couches dans la chaudière, une couche aqueuse inférieure et une couche de térébenthine au-dessus : quand on abandonne au refroidissement, la couche aqueuse remonte à la surface, et le mélange des deux couches se reconstitue. C'est la cause théorique de fréquents insuccès pratiques de fabrication. Raisonnant par analogie, on a le droit de dire que, si à froid la couche de térébenthine surnage la couche aqueuse, elle la surnagera *a fortiori* à + 100. La préparation de la térébenthine sera donc certainement réussie si à froid (à + 15 dans la pratique) la couche de térébenthine est moins dense que la couche aqueuse. Il n'en est pas ainsi quand on fond les gemmes naturelles qui contiennent, avec un peu d'eau pauvre en substances dissoutes, et voisine par conséquent de H^2O , une térébenthine d'une teneur en colophane de 75 0/0 environ. Pour obtenir la séparation nette et complète des deux couches, il faut alors, soit abaisser la densité de la térébenthine, en abaissant sa teneur en colophane par addition d'essence de térébenthine par exemple, soit élever au contraire la densité de la couche aqueuse par addition de sels solubles ($NaCl$, $NaOHCO^2$, etc.). Ce sont

deux méthodes connues et dont plusieurs brevets ont garanti l'emploi industriel. Mais cet emploi restait toujours empirique, et c'est pour les fabricants et les usiniers un grand avantage que d'avoir à leur disposition les résultats des travaux théoriques du professeur Vèzes, puisqu'ils leur permettent d'opérer désormais d'une façon rationnelle, et de calculer aisément les additions à faire pour réussir à coup sûr la préparation de la térébenthine.

Ces travaux sont, du reste, complétés de façon très heureuse par une étude complète de la distillation de la gemme, étude faite au point de vue des quantités de chaleur mise en jeu, et qui n'est pas encore complètement terminée. Il a fallu d'abord déterminer la capacité calorifique de la colophane : le traité classique de M. Dromart la considère comme une constante, tandis que les recherches du laboratoire de Bordeaux ont montré que la chaleur spécifique de la colophane est une variante, qui est fonction des températures de fusion et de distillation. Les travaux en cours sur ce sujet donneront la détermination précise des quantités de chaleur qu'il faut fournir à la gemme pour les différentes transformations qu'elle est appelée à subir dans les usines landaises.

La qualité du métal employé pour la construction des alambics joue, elle aussi, un rôle important au point de vue du rendement net de l'usine. L'aluminium est, parmi les métaux, à la fois un des moins attaquables par les produits résineux, et celui dont l'attaque par ces produits, au contact de l'air, influe le moins sur leur coloration. Il est souhaitable que le vieux matériel de cuivre généralement en usage soit remplacé, au fur et à mesure des besoins, par du matériel en tôle d'aluminium, soudée à la soudure autogène ; mais il n'est pas possible de changer tout le matériel existant et qui rend, tel qu'il est, de bons services : ce serait occasionner de trop grosses dépenses. Le professeur Vèzes s'est occupé de trouver le moyen de concilier les intérêts matériels et les intérêts budgétaires des industrielles. Il y est parvenu en constatant que les qualités spéciales de l'aluminium se retrouvent dans l'argent et en préconisant l'argenture galvanique de l'intérieur des appareils, opération facile à effectuer, et peu coûteuse.

3^e *Recherches sur la colophane.* — M. Labatut, après avoir fait sur la coloration de la colophane une série de recherches d'un grand intérêt, a institué une méthode de mesure précise de cette coloration. Il compare au moyen du colorimètre les solutions

acétiques à 10 0/0 de la colophane étudiée et d'une colophane-type et indique ainsi par un nombre qui est le rapport des hauteurs de deux colonnes liquides, la couleur de l'échantillon considéré. On obtient par ce moyen une notation qui, commercialement, présente sur les notations usuelles le très grand avantage d'être très précise et de reposer sur une base scientifique. Elle est cependant d'un emploi délicat dans les usines et les comptoirs, et l'on ne peut pas espérer voir jamais, ailleurs qu'au laboratoire, se vulgariser l'usage du colorimètre et la préparation de solution titrées. Mais elle permettra — ce qui est un desideratum souhaitable — de créer une série chromatique française dont les types nombreux seront étalonnés une fois pour toutes par comparaison avec les types qu'elle fournit. Le professeur Vèzes fait remarquer, à propos de la méthode Labatut, qu'à côté de cette importante application pratique, elle présente un intérêt théorique considérable. Il résulte en effet, dit-il, de ses mesures colorimétriques, complétées par l'examen spectroscopique, que la variation de couleur que l'on observe quand on passe des colophanes les plus claires (telles que par exemple les colophanes françaises dites « au plateau ») aux brais les plus foncés, est purement quantitative, toutes les colorations observées étant qualitativement identiques ; autrement dit, que tous les produits secs landais ont la même couleur, et ne diffèrent les uns des autres que par l'intensité de cette couleur. Tout se passe donc comme si une colophane quelconque était constituée par la dissolution d'un corps coloré dans un corps incolore, la coloration plus ou moins intense d'un échantillon donné étant due à la concentration plus ou moins grande du corps coloré dans cet échantillon. Cette vue nouvelle sur la constitution de la colophane landaise, se trouve d'ailleurs confirmée par des essais d'un ordre tout différent. M. Labatut, en effet, a publié une étude complète des conditions permettant de faire cristalliser la colophane. Quand on porte celle-ci de + 70 à + 120, elle passe d'une manière continue de l'état solide à l'état liquide, sans qu'on aperçoive de cristaux dans son sein, et sans qu'il soit possible de déterminer avec certitude sa température critique de fusion. Mais lorsqu'on maintient pendant un temps suffisant de la colophane claire à la température constante de + 110, il apparaît des centres de cristallisation envahissant peu à peu la masse entière, qui au bout de plusieurs jours est transformée en un agrégat opaque de cristaux enchevêtrés.

On obtient du reste le même résultat avec plus de rapidité en ensemençant avec des cristaux provenant d'une opération antérieure un échantillon maintenu au repos à $+110$. Les masses cristallines obtenues de la sorte n'ont pas un point de fusion fixe : quand on les porte à $+120$, elles se scindent : une partie se liquéfie, et les cristaux qui demeurent solides ne fondent qu'à une température supérieure. Cette expérience apporte donc une confirmation éclatante à la théorie d'après laquelle la colophane serait, non un corps homogène, mais une solution solide de deux corps possédant des points de fusion distinctes ; l'un, la plus abondant, cristallise vers $+110$ et fond au delà de $+120$: il est incolore. L'autre cristallise également vers $+110$ mais ne fond qu'à une température notablement supérieure à $+120$. On voit immédiatement que ces travaux donnent le moyen de séparer les constituants de la colophane par filtration à chaud sous forte pression. Le magma retenu sur la couche filtrante constitue une sorte de tourteau blanc de colophane cristallisée, que la fusion opérée à l'abri de l'air transforme en un bloc transparent de colophane incolore. Quant au filtrat, il est coloré, et forme un produit industriel secondaire. Cette méthode est d'une grande utilité pour les usines résinières : elle permet, après cristallisation préalable, d'obtenir par simple filtration chaude sous pression une colophane parfaitement incolore, dont la valeur marchande est très supérieure à celle du produit coloré.

4° *Recherches sur l'essence de térébenthine.* — M. Vèzes et ses élèves ont poursuivi d'intéressants travaux sur les mélanges d'essence de térébenthine et d'alcool. L'essence et l'alcool absolu sont miscibles en toutes proportions et constituent un tout homogène qui peut être refroidi sans altération jusqu'à -80 : mais le mélange d'essence et d'alcool aqueux (même d'alcool à 98), qui est homogène à la température ordinaire, louchit d'abord quand on le refroidit, puis se sépare en deux couches à une température qui varie d'après les poids respectifs des deux liquides mélangés. Cette température où l'hétérogénéité commence est de -32 pour le mélange à poids égaux (50 0/0) d'essence et d'alcool aqueux titrant 98 ; de -19 pour le mélange à 25 0/0 de -63 pour un mélange à 66,7 (alcool à 98 : 2 parties ; essence : 1 partie, en poids). A chaque composition du mélange « alcool à 98 + essence » correspond de la sorte une température déterminée en dessous de laquelle cesse son homogénéité et commence sa séparation en deux couches distinctes : une couche inférieure d'essence tenant en

dissolution un peu d'alcool et un peu d'eau ; et une couche supérieure d'alcool aqueux tenant en dissolution un peu d'essence. Il a été fait également un graphique des variations de cette température de dissociation en fonction des proportions relatives des solvants : la courbe relative au mélange alcool à 98 + essence a sa convexité tournée vers la région des températures élevées ; aux basses températures, au contraire, elle se rapproche des deux lignes terminales relatives à l'essence pure et à l'alcool à 98 pur. Une courbe analogue correspond à chaque composition de l'alcool aqueux, et pour l'alcool absolu — que l'on peut considérer comme un alcool aqueux, à 100°, c'est-à-dire contenant alcool, 100, et eau 0 — la courbe est rejetée tout entière dans la région des basses températures. Il est donc théoriquement probable, et c'est ce que vérifie l'expérience, que l'alcool employé sera aqueux, c'est-à-dire plus bas sera son titre, plus la courbe correspondante se rapprochera de la région des températures élevées. Ainsi, la courbe des mélanges alcool à 95 + essence passe à $+28$ pour un mélange à 50 0/0 d'alcool aqueux, à $+40$ pour un mélange de 25 0/0 d'alcool aqueux, et $0 + 8$ pour un mélange à 66,7 0/0 d'alcool aqueux. Cette courbe est, elle aussi, beaucoup plus voisine dans son ensemble de la ligne terminale « essence pure » que de la ligne terminale « alcool aqueux pur » ; il s'ensuit que, à une température donnée, l'addition d'une faible quantité d'alcool aqueux à beaucoup d'essence suffira pour fournir un mélange hétérogène, tandis que l'on pourra dissoudre dans de l'essence aqueuse de grandes quantités d'essence sans en troubler l'homogénéité. Par exemple, à -40 l'addition de l'essence de 3 0/0 d'alcool à 95 suffit pour que le mélange louchisse et se sépare en deux couches, tandis que, à la même température, l'alcool à 95 dissout trois fois son poids, c'est-à-dire 300 0/0 d'essence (ce qui donne un mélange à 25 0/0 d'alcool aqueux) sans cesser d'être homogène. On peut résumer tout ce qui précède en disant que l'alcool aqueux est très peu soluble dans l'essence, tandis que l'essence est très soluble dans l'alcool aqueux.

Ces travaux théoriques, résumés d'après le rapport du professeur Vèzes sur les travaux de son laboratoire en 1904 ont une importance pratique considérable, puisqu'ils fournissent, dans chaque cas particulier, la solution d'un problème intéressant au sujet de l'emploi de l'alcool carburé par l'essence de térébenthine, problème qui peut se formuler ainsi : obtient-on un liquide homogène si, à une tempéra-

ture donnée, on mélange dans un rapport donné de l'essence de térébenthine à de l'alcool de titre donné? La solution est immédiatement trouvée en lisant les indications des graphiques construits.

3^o *Publications.* — Outre les travaux originaux de ses membres, le laboratoire de l'industrie résinière de Bordeaux s'est donné la tâche éminemment utile de coordonner et de publier toutes les études techniques qui paraissent dans le monde entier sur les sujets qui l'intéressent. En énumérer la liste serait oiseux ici. Il était juste pourtant de marquer ce service rendu à l'industrie des résines.

Les travaux les plus récents du laboratoire bordelais ont été indiqués d'après les rapports du professeur Vèzes et les publications faites sous sa direction: à ces rapports et à ces publications il a été fait de larges emprunts; mais l'exposé seul des services rendus serait insuffisant. Il faut conclure.

Le laboratoire de l'industrie résinière a déterminé un grand nombre de propriétaires et d'industriels landais à introduire dans la pratique courante de leurs exploitations et de leurs usines les améliorations qui leur étaient conseillées. En plusieurs points de la forêt landaise, le mode de récolte de la gemme a été modifié, et la méthode à pot remonté tend à se substituer partout à l'ancienne méthode. Plusieurs fabricants remplacent le cuivre de leurs appareils par un métal plus approprié: la distillation de la gemme s'effectue, en plusieurs points, dans une atmosphère exempte d'oxygène. Sur les conseils du professeur Vèzes, on s'est mis à sélectionner l'essence par élimination des produits de tête et de queue de chaque distillation. A ces services que l'on pourrait appeler « généraux », de nombreux services « particuliers et individuels » viennent se joindre fréquemment, par les renseignements donnés, et les analyses effectuées. Tout cela permet d'affirmer hautement l'incontestable utilité du laboratoire.

Mais il n'est pas de médaille sans revers, et malheureusement, les ressources mises à la disposition du professeur Vèzes et de ses élèves sont lamentablement insuffisantes. Il est extraordinaire qu'avec un budget aussi faible que le leur ils puissent faire ce qu'ils font. Il est vraiment douloureux qu'ils ne soient pas plus riches, et que des nécessités financières contraignent certains corps constitués à ne leur accorder que des subventions trop modiques.

Mais ce que les pouvoirs publics et l'initiative officielle ne savent pas faire, l'initiative particulière peut et cette Revue, soucieuse du bien de l'industrie

nationale espère qu'elle fournira au professeur Vèzes les sommes qui lui sont nécessaires pour perfectionner son outillage scientifique, accroître ses moyens d'actions et continuer à travailler à la fortune de la région du sud-ouest de la France.

FRANCIS MARRE.

La Soie artificielle

Depuis la publication de notre livre (1) sur la soie artificielle, nous recevons bien souvent des lettres, d'un peu tous les pays, me demandant des prix de machines, catalogues, etc., mais beaucoup d'entre elles me demandent des renseignements financiers auxquels nous nous permettons de ne pas répondre.

J'ai déjà écrit, en effet, que l'industrie de la soie artificielle était une industrie nouvelle appelée à un très grand développement, car elle se perfectionne tous les jours et les applications en sont de plus en plus nombreuses. Les usines qui livreront de beaux produits, à des prix abordables, feront des bénéfices, mais quant à dire que leurs actions atteindront toutes 20 ou 30 fois leur prix d'émission je ne le pense pas et ne le souhaite pas. Aujourd'hui, dans un pays où l'instruction est aussi développée qu'en France, où les intelligences et les capitaux ont souvent du mal à s'employer, dès qu'une affaire quelconque donne plus de 10 à 20 0/0 de revenu, elle est certaine que d'une manière ou d'une autre, une concurrence viendra se monter à côté d'elle.

C'est ce qui se produit pour la soie artificielle; de nouveaux procédés, de nouveaux brevets, surgissent chaque jour. Sont-ils bien différents les uns des autres? non, mais ils se rapportent à des questions de détail qui ont leur importance.

Nous allons passer en revue ceux parus cette année.

Valette, afin de ne pas perdre 30 0/0 du poids de la soie par la dénitration, substitue au mélange alcool éther comme dissolvant de la nitro-cellulose, un mélange d'acétone et d'alcool éthylique, ou encore un mélange d'acétone et d'alcool méthylique.

En ajoutant du nitrite d'ammoniaque à la viscosité on obtient un produit ininflammable, inexplo-sible, sans perdre du poids initial.

Turgand emploie aussi un dissolvant spécial du coton nitré composé d'alcool, d'acide acétique cristallisable, d'albumine et d'huile de ricin.

(1) Willems, *Soie artificielle*, in 8. — Librairie B. Tignol. Prix: 4 fr. 50.

Le filage se fait dans un bain astringent d'alun.

Foltzer fait dissoudre la cellulose à froid dans des dissolvants directs tels que l'oxyde de cuivre ammoniacal ou le chlorure de zinc.

Cazeneuve a pris plusieurs brevets pour la dissolution de la nitro-cellulose dans l'acétone traitée au préalable pour la rendre pure.

L'acétone est régénérée au moyen d'une pompe aspirante et foulante amenant les vapeurs dans une caisse de condensation refroidie.

Linkmeyer se sert d'une dissolution de cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal à un degré de concentration convenable. Puis il fait filer la dissolution dans des bains alcalins de soude caustique ou de potasse caustique, et pour augmenter le brillant des fils de cellulose, il les fait sécher en les maintenant allongés ou tendus. Il récupère aussi tout le cuivre.

Horteloup préconise l'ajonc sauvage ou cultivé pour la pâte à papier, pour engrais ou l'alimentation des bestiaux, comme matière première. Après un traitement préalable on en retire la cellulose qui peut être transformée en pyroxyline.

Bergier. La cellulose d'abord débarrassée des matières grasses par un bain de soude est ensuite blanchie et séchée à 130°. Elle est ainsi amenée à un état particulier qui la rend plus propre à la nitrification.

La dénitration se fait par le chlorure cuivreux.

Haack traite les plantes filamenteuses : lin, chanvre, ramie, etc. ; il leur enlève les matières gommo-résineuses qu'elles contiennent par des résinates de soude, puis elles sont blanchies dans un bain de carbonate de soude et d'hypochlorite. Ensuite la masse filamenteuse est introduite dans un autoclave pour recevoir les matières destinées à remplacer les gommes et résines ; ces matières sont la cire du Japon, la stéarine, la paraffine, l'huile de ricin, etc.

En saponifiant ensuite, on obtient des fibres qui après rinçage, séchage, ont la souplesse et le brillant de la soie.

La *Vereinigte Glanzstoff Fabriken* sépare aussi la dissolution de cellulose dans la liqueur de cuivre ammoniacale en la faisant écouler dans des solutions de soude ou de potasse caustique renfermant un peu d'ammoniaque. Elle obtient ainsi des fils brillants résistants, du crin artificiel d'une grande élasticité et de la transparence du verre.

Lacroix afin de réduire la quantité d'éther nécessaire à la dissolution de la nitro-cellulose dans le mélange alcool-éther préconise l'emploi du nitro-

coton très mouillé. La nitro-cellulose au sortir des piles laveuses n'est plus essorée, mais simplement égouttée, et légèrement pressée.

C'est une économie pour les fabricants employant 10 à 15.000 litres de mélange alcool-éther par jour, l'éther coûtant plus du double de l'alcool, car on peut en économiser ainsi 10 0/0.

Gorrand emploie comme dissolvant de la nitro-cellulose un mélange d'acétone, d'alcool amylique et d'éther acétique.

L'emploi de l'alcool amylique et de l'éther acétique a pour but de donner un collodion clair.

Germain obtient de la soie artificielle caoutchoutée en ajoutant à la dissolution de cellulose nitrée une dissolution de caoutchouc.

Les fils obtenus sont solides, ont un beau brillant, le toucher soyeux, élastiques ou non, suivant la proportion de caoutchouc ; ils sont résistants à l'air et à l'eau.

Il n'est pas nécessaire de les dénitrer, car au bout d'un certain temps, le caoutchouc s'est oxydé au détriment de la cellulose nitrée.

La *Société anonyme pour l'étude de la soie Serret*, dissout dans un acide, un ammoniure, un chlorure, un alcali ou tout autre corps dissolvant la soie ou une matière soyeuse quelconque sans la décomposer instantanément, et se transforme en fils cette matière dissoute avant qu'elle n'ait été altérée par le dissolvant.

La *Société de Chardonnet* ayant remarqué que les filtres à collodion composés d'une couche de ouate enveloppée de mousseline, s'encrassaient vite et augmentaient le prix du filtrage, s'en est inquiété, et aujourd'hui elle régénère la ouate et la mousseline avec leurs qualités initiales.

Kracht obtient des fils soyeux de grande résistance en partant de dissolutions de cellulose dans le réactif de Schweizer, mais en coagulant d'abord les fils dans un premier bain de carbonate de soude, puis en les plaçant dans un deuxième bain renfermant un alcali caustique.

Tous ces procédés ont comme point de départ de la fabrication de la soie artificielle, la cellulose ; cependant on parle à mots couverts de matières premières toutes différentes, comme dans le procédé Helbronner, Vallée, Todtenhaupt, Goutal et Hennebute, par exemple.

J'espère dans une prochaine édition de ma publication pouvoir les décrire.

J'y parlerai aussi de l'étude que je viens de faire des droits de douane dans tous les pays, grâce à

l'obligeance de la Direction générale des douanes, et de l'Office national du commerce extérieur.

J'ai vu au petit musée des douanes, des applications nombreuses et jolies de la soie artificielle; des étoffes feutrées, de beaux draps anglais ont un brillant agréable grâce à des mélanges de 10 à 15 0/0 de fils de soie artificielle. Et savez-vous l'anomalie que j'ai rencontrée: toute étoffe, tout produit, contenant au moins 5 0/0 de soie artificielle paie, en France, 940 fr. de droits de douane par 100 kilos, alors que la même étoffe entièrement en drap ou en soie ne paierait que 200 francs.

9 fr. 40 de droits de douane par kilo de soie artificielle, voilà une industrie française qui est bien protégée.

WILLEMS.

Revue des travaux récents sur les huiles essentielles

(suite)

Essence de romarin. — Une essence de provenance anglaise examinée par Schimmel (*B. S.*, oct.-nov. 1904) avait les propriétés suivantes :

densité à 15° — 0,9042

$\alpha_D = -2^{\circ}49'$

α_D du 1^{er} 1/10 du distillat — 6°10'

Indice d'éthers 9,7.

Soluble dans 5 volumes et plus d'alcool à 80, en donnant un liquide très légèrement trouble.

Cette essence se distingue donc de celle de France et de Dalmatie par un pouvoir rotatoire lévogyre.

Essence de rose. — MM. Jeancard et Satie (*Bul. Soc. Chim.*, XXXI, n° 15, 934) ont trouvé pour le distillat de roses privées de leurs pétales :

Point de congélation	+ 8°
Stéaroptène 0/0	51,13
Poids spécifique à 15°	0,8704
Pouvoir rotatoire à 15°.	— 41°
Acidité	6,12
Indice de saponification	22,4
Alcools totaux 0/0	13,99
Citronellol 0/0	13,56.

Le stéaroptène est formé en majeure partie d'un corps fondant à 14°.

Une essence obtenue par distillation des roses de Cannes en cohobant avait les propriétés suivantes :

Essence	Point de congélation.	25°5
	Stéaroptène 0/0	33,20

Eleoptène	Poids spécifique à 15°	0,8790
	Pouvoir rotatoire	— 3°
	Solubilité alcool à 70.	2
	Alcools totaux 0/0	88,55
	Citronellol	22,40

L'essence obtenue sans cohobation a les propriétés suivantes :

Point de congélation	25°9
Stéaroptène 0/0	58,88
Acidité	2,24
Indice de saponification	14,70
Alcools totaux 0/0	32
Citronellol 0/0	15,10

Une essence provenant de la distillation de roses thé contient 72 à 74 0/0 de stéaroptène et son point de congélation n'est que de 23°5. Ce stéaroptène est formé de deux corps fondant l'un vers 14° l'autre vers 40; il se rapprocherait de celui des calices de roses.

Les auteurs recommandent de caractériser une essence au moins par sa teneur en stéaroptène et en citronellol. Voici leur façon de procéder :

On pèse 10 gr. d'essence, on ajoute 50 cc. d'acétone, on refroidit à — 10° sans agiter, on décante sur filtre refroidi, on lave à l'acétone et on essore par le vide, le filtre est séché dans le vide sur SO^2H^2 et on pèse.

Le liquide essoré est à nouveau refroidi, il ne doit rien se précipiter. On distille l'acétone et on pèse l'éleoptène dont le poids ajouté à celui du stéaroptène doit reproduire celui de l'essence à 1 0/0. On peut déterminer les constantes de l'éleoptène.

Voici les limites trouvées pour les essences d'Orient :

Essence	Point de congélation.	19 à 21°
	Stéaroptène 0/0	18 à 23
Eléoptène	Poids spécifique à 15°.	0,886 à 0,888
	Pouvoir rotatoire.	— 1 à — 3°
	Solubilité alcool à 70.	1,5
	Acidité	1 à 2
	Indice de saponification	10 à 12
	Alcools totaux.	84 à 88
	Citronellol	30 à 40

MM. F. Hudson-Cox et W. H. Simmons (*Ch. and Drug.*, 5 mars 1904, 398) propose de prendre l'indice d'iode des essences de rose pour en déterminer la pureté.

L'indice d'iode d'essence de rose véritable varie de 187 à 194; celui pour l'essence artificielle, de 221 à 254. L'essence de palmarosa donne un indice de 296

à 307, le géraniol de 239 à 307, les essences de géranium 213 et l'essence de gaïac 298.

On prend 0,1 gr. à 0,2 d'essence que l'on dissout dans 10 cc. d'alcool à 90° additionnée de 25 cc. de solution d'iode de Hübl, on laisse en contact 3 heures à la température ordinaire et on continue comme habituellement.

Essence de térébenthine. — MM. M. Vèzes et M. Mouline (*Bul. Soc. Chim.*, XXXI, 18-19) étudient la solubilité réciproque de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux.

L'essence de térébenthine et l'alcool absolu se mélangent d'une façon homogène et leur mélange même à froid ne donne pas de séparation. Il n'en est pas de même avec l'alcool à 98°, par exemple, il y a bien mélange à la température ordinaire mais à — 32° environ pour un mélange à parties égales il y a séparation.

Cette étude donne lieu à la construction de courbes représentatives de ce phénomène et donnant immédiatement la solution de ce problème : obtiendrait-on un liquide homogène si à une température donnée on mélange dans un rapport donné de l'essence de térébenthine et de l'alcool aqueux à titre donné ?

Essence d'umbellularia californica. — MM. Power et Lees (*Journ. chem. Soc.*, 85, 1904) ont étudié une essence de densité 0,9483 à 16°, $\alpha_D = -22^\circ$, soluble dans 1,5 partie d'alcool à 70°; elle ne donne pas de réaction avec le bisulfite et ne contient ni produits azotés ou sulfurés. La partie soluble dans la soude renferme de l'eugénol et des traces d'acide formique et d'acides gras supérieurs.

Dans la partie bouillant de 150° à 250, on trouve du pinène gauche 6 0/0, du cinéol 20 0/0, du méthylengénol 10 0/0 et un peu de safrol.

La portion bouillant de 217 à 222 est la plus importante (60 0/0), elle contient un principe à odeur piquante. Elle est principalement formée d'une cétone appelée umbellulone. Elle ne se combine pas au bisulfite, elle fixe deux atomes de brome et décolore la solution de permanganate de potasse. Cette fraction avait les propriétés suivantes :

point d'ébullition 218° (pression 752 mm.)

densité à 15° 0,9614

$\alpha_D = -36.33'$

Avec la semicarbazide on obtient une combinaison fondant à 217° dissociée par les acides minéraux dilués à l'ébullition avec mise en liberté d'umbellulone pure, celle-ci distille à 219-220° à 749 mm. Elle

présente une odeur de menthe provoquant le larmoiement.

L'hydroxylamine donne un produit amorphe légèrement vert. M. Lees considère l'umbellulone comme une cétone cyclique α, β , non saturée, comprenant deux chaînons fermés.

Par oxydation au permanganate de potasse à 3 0/0 elle donne une lactone bouillant entre 217°-221°.

A noter une série de travaux de M. Charabot en collaboration soit avec M. Hébert soit avec M. Laloue.

Dans une étude sur la production et la distribution de quelques substances organiques chez le mandarinier MM. Eugène Charabot et G. Laloue (*B. S. chim.*, XXXI, n° 4, 195) trouvent que dans les jeunes pousses les tiges sont moins riches en eau que les feuilles tandis que dans les rameaux vieux les feuilles sont plus riches en eau que les tiges.

L'acidité volatile va en diminuant sensiblement depuis la tige jusqu'au bois. Dans un même organe elle est plus notable lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé. En outre en valeur absolue, la quantité d'acide volatil est plus élevée chez une feuille vieille que chez la feuille jeune.

Les feuilles jeunes sont deux fois plus riches en huile essentielle que les tiges. En valeur absolue la feuille renferme environ cinq fois plus d'essence que la tige au premier stade de végétation.

Au début de la végétation les essences de feuilles et de tiges ont des compositions analogues.

Au premier stade de végétation les tiges sont sensiblement moins riches en méthylantranilate de méthyle et en composés terpéniques que les feuilles.

Pendant la végétation la proportion d'huile essentielle va en diminuant dans la matière sèche et cette diminution est surtout sensible dans les tiges.

Le poids d'essence contenue dans une feuille augmente faiblement, mais en réalité la quantité absolue d'essence produite par la plante est assez notable.

L'essence extraite des feuilles vieilles est sensiblement plus riches en méthylantranilate de méthyle que celle retirée des rameaux complets et dès lors plus riche que celle des tiges.

Les huiles essentielles extraites des eaux de distillation sont également plus riches en méthylantranilate de méthyle que celles obtenues par décantation. Le méthylantranilate de méthyle est donc plus soluble dans l'eau que les composés terpéniques. Il semble donc que l'essence de feuilles s'enrichisse

pendant la végétation en produits solubles à l'inverse de ce qui a lieu pour l'essence de tiges. On constate en effet que la première renferme une proportion croissante de méthylantranilate de méthyle tandis que la seconde au contraire s'enrichit sensiblement en composés terpéniques.

Dans la matière sèche des feuilles la proportion d'huile essentielle diminue un peu, cette diminution porte à la fois sur le méthylantranilate de méthyle et sur les composés terpéniques.

Le poids absolu de méthylantranilate de méthyle contenue dans chaque feuille augmente pendant le développement de celle-ci tandis que le poids absolu de composés terpéniques diminue. Dans la portion de tige correspondant à une feuille, il y a, à la fois, augmentation du poids de méthylantranilate de méthyle et augmentation du poids de terpènes.

On constate dans la feuille formation ou arrivée de méthylantranilate de méthyle et consommation ou plus probablement départ de terpènes à destination d'un autre organe. Le poids de terpènes gagné par la tige étant supérieur à celui perdu par la feuille on peut conclure qu'il n'y a pas eu consommation mais au contraire apparition d'une quantité nouvelle de ces corps.

De toutes ces observations on peut donc conclure que l'acidité volatile chez le mandarinier va en diminuant depuis la feuille jusqu'au bois. Dans un même organe, elle est plus grande lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé. Mais en valeur absolue la quantité d'acide volatil est plus élevée chez une feuille vieille que chez une feuille jeune, ce qui montre qu'il s'en forme au fur et à mesure de la végétation, puisqu'il n'en disparaît pas.

C'est lorsque la feuille est jeune que les composés odorants se forment le plus activement. Ils sont plus abondants chez la feuille que chez la tige. Plus tard une nouvelle quantité de méthylantranilate de méthyle apparaît dans la feuille tandis que le poids de ce corps contenu dans la tige s'accroît aussi mais dans des proportions moindres. Le poids de terpènes diminue dans la feuille, toutefois la perte que subit cet organe est inférieure au gain que réalise la tige, ce qui montre qu'il n'y a pas eu consommation de ces corps, mais que, au contraire, il s'en est formé une quantité assez grande dans l'intervalle considéré.

MM. Eug. Charabot et Alix. Hebert étudient ensuite la formation des composés terpéniques dans les organes chlorophylliens (*B. Soc. ch.* XXXI, n° 7) leur étude

a été faite sur la menthe poivrée. Ils sont arrivés aux conclusions suivantes : l'élimination systématique et complète des inflorescences produit un accroissement manifeste de la tige et en ce qui concerne l'essence, une augmentation aussi bien de sa proportion centésimale que de son poids absolu dans les parties vertes. L'essence ne pouvant plus s'écouler dans les inflorescences demeure dans les parties vertes où elle s'est formée le plus abondamment. Il en résulte que les organes chlorophylliens fournissent des composés terpéniques aux inflorescences.

L'importance du rôle des organes verts dans la formation des matières colorantes de nature terpénique s'affirme encore lorsqu'on examine l'influence de la lumière sur ce phénomène. On constate que l'obscurité réduit considérablement à la fois la proportion centésimale et le poids absolu d'essence contenus dans la plante.

Ces faits démontrent non seulement que les organes verts constituent le siège important de la formation des composés terpéniques, mais encore que cette formation est en relation directe avec la fonction essentielle accomplie par ces organes dont le principal au point de vue chlorophyllien est la feuille.

MM. Eug. Charabot et G. Laloue font ensuite des recherches sur le mécanisme de la circulation des composés odorants chez la plante, entreprises sur l'oranger (*B. Soc. chim.*, XXXI-14, 884).

A mesure que la végétation avance les feuilles et les tiges sont de moins en moins riches en eau. La diminution de la proportion d'eau est plus notable chez la tige que chez la feuille.

L'acidité volatile décroît depuis la feuille jusqu'au bois et dans un même organe elle est plus notable lorsque celui-ci est jeune que lorsque son développement est plus avancé.

Les feuilles jeunes sont deux fois plus riches en huile essentielle que les tiges.

A début de la végétation, l'essence de feuilles est moins riche en éthers, moins riche en alcool total que l'essence de tiges. Le rapport entre l'alcool combiné et l'alcool total est dans la feuille plus faible que dans la tige.

Dans la matière sèche, la proportion d'huile essentielle diminue pendant la végétation et cette diminution est surtout sensible dans la tige.

Au second stade, la quantité d'huile essentielle contenue dans une feuille est devenue environ le double de ce qu'elle était au premier stade. Il en est à peu près de même de la quantité d'essence conte-

nue dans la portion de tige correspondant à une feuille; cependant dans la tige l'augmentation est relativement plus grande que dans la feuille.

L'essence de feuille vieille est sensiblement moins riche en éther que l'essence de tiges. La première renferme une proportion plus notable d'alcool total, moins de géraniol enfin, plus de linalol que la seconde.

Dans l'intervalle compris entre les deux stades considérés, il s'est produit dans l'essence de feuilles une faible augmentation de la proportion d'éthers, de la valeur du rapport de l'alcool combiné à l'alcool total et de la proportion de géraniol total; par contre, on observe une diminution de la proportion du linalol total; la composition du mélange d'éthers ne varie pas sensiblement tandis que le mélange alcoolique libre s'enrichit en géraniol. Les transformations subies par l'essence de tiges pendant le développement de ces organes consistent dans une augmentation notable de la proportion d'éthers et dans une diminution sensible de la proportion d'alcool total.

Au cours de la végétation une portion des alcools s'éthérifie et une autre se déshydrate.

La composition de l'essence de tiges correspond à un produit moins soluble que l'essence de feuilles.

Une étude analogue à la précédente a été faite par MM. Eug. Charabot et G. Laloue (*B. Soc. chim.*, XXXI-15.) sur la fleur d'oranger.

La fleur s'enrichit en eau pendant son épanouissement. Les pétales sont plus hydrathées que l'ensemble des autres pièces florales. La fleur est sensiblement plus hydratée que la feuille et la tige.

L'acidité volatile, en valeur absolue, augmente dans une fleur pendant l'épanouissement de celle-ci, elle est répartie en quantités à peu près égales entre les pétales et l'ensemble des autres pièces florales.

L'acidité volatile rapportée à 100 parties de substance diminue dans la matière fraîche et dans la matière sèche pendant le développement de la fleur. L'acidité volatile des pétales frais est moindre que celle de l'ensemble des autres parties de la fleur, mais cela provient de leur plus grande hydratation, la matière sèche des pétales possède une acidité volatile supérieure.

Les pétales renferment la majeure partie de l'huile essentielle de la fleur; ils en contiennent également la plus grande proportion centésimale. Pendant la floraison le poids d'huile essentielle augmente sensiblement dans une fleur, sa proportion centésimale augmente dans la matière fraîche et surtout dans la matière sèche. Contrairement à ce qui se passe dans

la feuille et dans la tige, la formation et l'accumulation des produits odorants dans la fleur est plus active lorsque l'organe est en plein développement qu'à un stade antérieur.

Pendant le développement de la fleur l'huile essentielle s'enrichit en éthers d'alcools terpéniques, en anthranilate de méthyle en alcool total. Le rapport entre la quantité d'alcool combiné et celle d'alcool total s'accroît; en d'autres termes l'éthérification se continue dans la fleur, mais d'une façon lente. La proportion de géraniol augmente et celle de linalol diminue, si bien que le mélange alcoolique s'enrichit en géraniol.

Entre l'huile essentielle extraite des pétales et celle provenant des autres organes floraux, on n'observe pas après l'épanouissement des fleurs, de différence de composition bien sensibles; toutefois, la première est un peu plus riche en anthranilate de méthyle que la seconde.

MM. Eug. Charabot et Alex. Hébert dans leurs recherches sur l'acidité végétale (*B. soc. ch.*, XXXI-18-19) arrivent aux conclusions suivantes: les sels d'acides organiques, tant à l'état soluble qu'à l'état insoluble, sont généralement plus abondants dans la feuille que dans les autres organes. La part des acides volatils dans le mélange des acides organiques est plus notable chez la tige que chez la feuille; elle est surtout importante chez l'inflorescence ou chez la fleur.

A noter aussi une étude sur les états successifs de la matière végétale de MM. Eug. Charabot et Alex. Hébert (*B. soc. chim.*, XXXI-22).

E. THEULIER.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Le magnalium et certains autres alliages légers,
par R. E. BARNETT (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1905, 832).

L'auteur décrit le magnalium, l'alliage connu de magnésium et d'aluminium, et examine ensuite les alliages fort employés de ces métaux désignés X, Y, Z.

L'analyse de ces alliages a décelé à côté de l'élément principal l'aluminium, dans l'alliage X: 1,76 0/0 cuivre; 1,60 0/0 magnésium; 1,16 0/0 de nickel et de faibles quantités de fer et d'antimoine.

L'alliage Y, contenait: du cuivre, magnésium, de l'étain, du plomb, de petites quantités de fer et des traces incertaines d'antimoine.

L'alliage Z était constitué par 3,15 0/0 d'étain ; 0,21 0/0 de cuivre ; 1,58 0/0 de magnésium ; 0,72 0/0 de plomb et environ 1/3-1 0/0 de fer.

En outre, il a été trouvé dans les trois alliages, des traces de titane.

Le côté remarquable de ces analyses, c'est que dans aucun des cas il n'a été trouvé plus de 2 0/0 de magnésium et que l'alliage Z en contenait le plus (1,80 0/0 dans une des analyses).

Deux autres alliages de même nature introduits sur le marché, sont le « Cisium » et le « Ziskon ». Le premier a une densité de 2,95, le second qui est plus dur a une densité de 3,33. Dans le « Cisium », il a été trouvé du zinc, de l'étain et du cuivre, des traces d'antimoine, de bismuth et probablement aussi du thallium. « Le « Ziskon » et un alliage de zinc et d'aluminium, contenant environ 25 0/0 de zinc.

Séparation quantitative de l'acide silicique et du fluor, par F. SEEMANN (*Ztschr. Anal. Chem.*, 1903, 343).

S'il s'agit de doser l'acide silicique en présence du fluor, on doit avoir recours aux méthodes basées sur la précipitation de l'acide silicique de la solution alcaline. D'après les essais minutieux de l'auteur, il résulte que la précipitation de l'acide silicique, sans évaporation consécutive de la solution, ne donne pas de résultats satisfaisants, par suite de la solubilité de l'acide silicique hydraté colloïdal ; l'addition d'un sel neutre diminue cette solubilité, sans toutefois l'entraver complètement. La méthode de Berzelius basée sur la précipitation de l'acide silicique au moyen d'une solution ammoniacale de zinc bien que donnant des résultats très utilisables, est fort incômodée, puisqu'elle nécessite la reprécipitation de l'acide silicique du précipité zincique au moyen d'acide chlorhydrique.

Par contre, une solution d'oxyde de mercure dans le carbonate d'ammonium convient parfaitement à la précipitation de l'acide silicique, puisque le précipité ainsi obtenu donne par simple calcination de la silice pure. On prépare ce réactif de la manière suivante : on prépare de l'oxyde de mercure récemment précipité et lavé, puis on en introduit autant qu'il peut s'en dissoudre dans la solution de carbonate d'ammonium préparée selon Schaffgotsch, c'est-à-dire contenant 150 0/0 de carbonate d'ammonium. Pour l'essai, on neutralise avec de l'acide chlorhydrique la solution contenant de l'acide silicique et du fluor et ajoute assez du réactif mercuriel pour qu'il y en ait 100 cc. par 0 gr. 2 de silice contenue. On évapore alors la solution complètement à sec au bain-marie, on reprend le résidu sec par un peu d'eau et filtre le précipité. Le filtrat légèrement alcalin est neutralisé avec de l'acide chlorhydrique puis l'additionne de 10 à 20 cc. de solution mercurielle, l'évapore à sec et traite le résidu sec comme plus haut. Les deux précipités sont introduits encore humides dans un creuset en platine, puis on les chauffe d'abord avec précaution, ensuite calciné jusqu'à poids constant.

L'étude des divers procédés préconisés pour le dosage du fluor ont donné les résultats suivants :

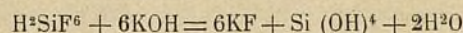
Le procédé de Berzelius basé sur la précipitation du fluor sous forme de fluorure de calcium a été reconnu comme donnant des résultats très incertains.

Le procédé de Fresenius dosant le fluor sous forme de fluorure de silicium, qu'il recueille dans des tubes en U, rempli en partie de ponce humide, en partie de chaux sodée, soit avec du verre concassé arrosé d'acide sulfurique, permet d'obtenir de bons résultats, en employant de l'acide sulfurique à 98 0/0 et poursuivant l'essai jusqu'à ce que les tubes d'absorption n'augmentent plus de poids.

La méthode de Oettel, recueillant le fluorure de silicium sur le mercure est utilisable, à condition de ne pas opérer sur plus de 0 gr. 2 de fluorure et de n'employer que de l'acide sulfurique à 98 0/0.

Le procédé de Carnot, consistant à faire réagir le fluorure de silicium sur une solution de fluorure de potassium, puis à peser le fluosilicate de potassium obtenu, donne des résultats satisfaisants.

La méthode de Offermann est moins compliquée, tout en donnant des résultats convenables : le fluorure de silicium est dirigé dans l'eau, puis l'acide hydrofluosilicique formé est titré avec de la potasse :



D'après cette équation 1 cc. potasse normale = 0 gr. 019 de fluor.

Comme indicateur, l'auteur préconise la phénolphthaleïne.

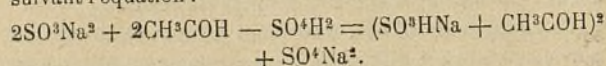
Titrage des sels ferreux au moyen du permanganate en présence d'acide chlorhydrique, par G. P. BAXTER et H. L. FREVERT (*Amer. Chem. Journ.*, 1903, 1091).

Des essais des auteurs, il résulte que le dosage exact du fer au minimum au moyen de permanganate en présence d'acide chlorhydrique, en opérant même à haute température, ne peut se faire sans l'addition de sels de manganèse.

Les résultats obtenus à 80° à 90° sont de 0,3 0/0 trop élevés, chiffre qu'on peut assez exactement adopter comme coefficient de correction, en admettant toutefois que la concentration de l'acide chlorhydrique n'est pas trop élevée. Il s'est présenté un cas où tout en se maintenant aux environs de la température de 95°, 0 gr. 5 de chlorure de manganèse n'a pas suffi pour éliminer l'erreur ; en employant 1 gr. on obtient à toutes les températures de bons résultats. En employant du sulfate de manganèse, il suffit par contre d'ajouter 0 gr. 5. Les auteurs confirment l'hypothèse autrefois généralement admise, que lors du titrage de l'acide oxalique et des sels ferreux par le permanganate en solution chlorhydrique, l'erreur est causée par la formation d'acide hypochloreux et son évaporation.

Détermination quantitative de l'éthanal,
par SEYEWETZ et BARDIN (*Bull. Soc. Chim.*, 1903, 1000).

Selon ces auteurs, l'acétaldéhyde est dosé de la manière suivante : on étend la solution d'aldéhyde jusqu'à une teneur n'excédant pas 7 à 8 0/0. A 10 cc. de cette solution, on ajoute 40 cc. environ d'une solution à 10 0/0 de sulfite de sodium anhydre et quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphthaléine, neutralisée exactement à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique. La solution refroidie à 1 à 5° et alors titrée avec de l'acide sulfurique, suivant l'équation :



La présence de l'alcool, paraldéhyde ou acétal ne présente pas d'inconvénients.

Recherche des huiles soufflées dans les mélanges avec l'huile minérale, par J. MARCUSON (*Mittheil. kgl. Mater. prüf. Amst.*, 1903, 45).

Pour la recherche d'huiles soufflées (c'est-à-dire d'huiles comme le colza, etc., épaissies par insufflation d'air à haute température) dans un mélange, on commence par examiner la solubilité des acides gras dans l'éther de pétrole.

Un autre moyen d'investigation consiste dans la détermination de l'indice Reichert-Meißl, qui indique la présence des acides volatils formés par l'oxydation qui détermine une transposition moléculaire et une décomposition.

Dans certains cas, la viscosité du mélange d'huiles et la teneur en huile minérale, dosée d'après le procédé de Spitz et Henig indiqueront la présence d'huiles soufflées. Quant à déterminer si c'est du colza ou du coton insufflé (ce sont les seules huiles à envisager dans les produits de graissage), on ne peut y arriver ni par les constantes, comme l'indice d'iode ou le poids moléculaire des acides gras, ni par les réactions chromatiques (Halphen ou Milliau).

Pour leur distinction on a recours à l'odeur des mélanges des huiles ainsi que des acides gras, la consistance de ces derniers et la façon dont se comportent les savons de plomb faite avec les acides gras, à l'égard de l'éther.

« L'essai de l'écume » pour colles fortes (*Oil and Col. Journ.*, 1903, 463).

Un sensible inconvénient des colles est la formation de l'écume dans les solutions, surtout pour certaines applications. Les méthodes employées jusqu'à présent pour estimer l'écume qui se produit, sont fort incomplètes. L'auteur, après de nombreux essais, a élaboré la méthode suivante, qui donne d'excellents résultats : on pèse 5 gr. de colle finement moulue et l'introduit dans un becherglass de 400 à 450 cc., puis on ajoute 40 cc. d'eau et laisse tremper pendant la nuit. Le becherglass est alors chauffé au bain-marie à 130°F et après dissolution totale de la colle, on verse la solution dans une éprouvette cylindrique, graduée, bouchée à l'émeri, de 2 cm. 5 environ de diamètre. Le volume du liquide sera de 45 cc. environ ; on rince le becher-

glass avec un peu d'eau et complète le volume de 50 cc. La température de la solution sera de 120°F environ. On bouche l'éprouvette et agite alors énergiquement pendant quelques secondes, jusqu'à ce qu'il ne se forme pas de nouvelle écume. On laisse alors reposer, afin que l'écume se réunisse à la surface de la solution. Dès que le liquide a atteint le niveau de 45 cc., on note la hauteur de l'écume. La différence entre ce volume et 45 donne la quantité d'écume formée.

Ainsi qu'il ressort de divers essais, l'origine, la qualité et la couleur ne fournissent pas d'indication sur la formation de l'écume.

Le volume de l'écume formée varie, pour les diverses espèces de colles, entre 20 et 55. La colle qui fournit moins de 25 cc. d'écume, est à considérer comme d'excellente qualité.

Nalicine, par F. ZERNIK (*Apoth. Zeit.*, 1905, 671).

La nalicine est un anesthésique local, destiné, par son fabricant A. Kirch, à l'art dentaire. L'examen de ce produit a décelé sa composition : solution à 1 0/0 de trinitrine, thymol, eau, chlorure de sodium, alcool, formol, acide phénique et 1 gr. de cocaïne par 100 gr. de solution.

Ce spécifique ne peut être délivré que sur ordonnance médicale.

Eclairage à l'incandescence au gaz des trains et des automobiles, par RILEY (*Journ. Gas light.*, 1905, 745).

L'auteur communique les résultats obtenus par l'introduction partielle de l'incandescence sur la Great Western Railway :

Précédemment on consommait 42 l. 5 de gaz par 15,4 H. K. (bougies Hefner), tandis qu'actuellement on ne consomme plus que 18 l. 4 pour 22,8 H. K. L'usure des manchons est également minime. Ainsi dans un wagon ayant roulé 25.000 kilom. et comportant 9 lampes, on n'a remplacé que 7 manchons.

Des résultats aussi intéressants ont été observés avec les automobiles. Ainsi sur 10 lampes, soumises aux plus fortes trépidations, on n'a remplacé que 2 manchons après avoir couvert 4.700 kilomètres.

Le gaz de bois pour force motrice, par CLERK (*Journ. Gas light.*, 1905, 889).

Une semblable installation a été faite à Nacozziar, Sonora Mexico.

Le bois utilisé est une variété de chêne, très abondante dans la région.

Le mode opératoire est le suivant : On charge d'abord la grille du générateur de coke, sur une hauteur de 1 m., sur laquelle est disposée une couche de bois léger de 900 mm. Pendant la mise en route de la soufflerie, on projette sur le bois des résidus d'huile enflammés. Lorsque la couche de coke a été amenée au rouge blanc, on introduit le bois lourd ; et lorsqu'une couche de charbon de

bois de 600 mm. s'est formée, au-dessus de la couche de coke, on met en fonctionnement une pompe aspirante (exhausteur).

Ces préparatifs durent d'habitude 4 à 5 heures et exigent 3 1/2 à tonnes de bois. Pour une consommation journalière de 13.608 kil. de bois, on doit tous les 5 jours procéder au nettoyage du générateur, et pendant ce temps-là, un autre est mis en fonctionnement.

Le gaz obtenu a la composition suivante :

Oxyde de carbone . . .	13,43 0/0
Hydrogène	49,50
Méthane.	2,48
Hydrocarbures (C ⁴ H ²⁴) .	0,37
Acide carbonique . . .	13,43
Oxygène	0,25
Azote.	48,50
	100,00

La puissance calorifique a été de 11,97 cal.

Des essais de 4 jours et de 23 heures de durée ont donné les résultats suivants :

Consommation en coke dans les générateurs.	3.896 kil.
Consommation en bois dans les générateurs.	3.337 »
Cendres dans les générateurs	6.406 »
Coke régénéré.	1.167 »
Consommation totale en bois	62.980 »
» coke	2.729 »
Teneur en cendres du bois	40,30/0
Puissance calorifique du gaz (moyenne de 33 déterminations).	1.028 calories
Rendement mécanique total de l'installation	39.700 KWH ou 53.217 PSH
Consommation par P. S. H. électrique, bois	1,17 kil.
Consommation par P. S. H. électrique, coke	0,03 »

L'auteur considère l'installation ci-dessus comme économique par suite de la faible consommation de matières premières, mais néanmoins à ce point de vue, les générateurs à valeur sont à préférer.

Sur un accumulateur fer-nickel, d'après le système Edison, par M. U. SCHOOP (*Elektrotechn. Zeitschr.*, 1903, 769).

L'auteur a soumis à un examen approfondi un accumulateur fer-nickel, qui appartient à cette classe que Kennedy dénomme « Oxygen Lift Celli », et dans lesquels sont employés deux métaux, qui tous les deux sont pratiquement insolubles dans l'électrolyte et cela soit dans la phase de la charge, soit dans celle de la décharge et où les phénomènes déterminent le courant consistent dans le transport d'oxygène d'une électrode sur l'autre.

L'accumulateur a un électrolyte alcalin, constant, l'élec-

trode positive constituée en tant que masse active de composés oxygénés du nickel et l'électrode négative de composés oxygénés du fer, en fer métallique ou mélange des deux. L'auteur a constaté dans ses essais, que la capacité, dans les conditions normales est presque indépendante de l'intensité du courant et complètement indépendante du rendement en watts-heures. Ce dernier était de 31 à 35 w.-h. par kilogramme de poids de l'accumulateur, correspondant à une variation maximum de 1 volt. Le rendement total a été de 75 0/0 et le rendement utile de 55 0/0. L'accumulateur peut être manœuvré, par des ouvriers sans connaissances spéciales. La valeur de l'accumulateur ci-dessus équivaut à ceux au plomb et que son entretien est des plus simples, puisqu'il n'exige que l'addition d'eau.

Bien que cet accumulateur d'Edison ne réalise pas une idée nouvelle, mais il prouve qu'à l'aide d'une faible énergie on peut, par des moyens considérés comme sans valeur, obtenir dans certains cas des effets intéressants.

Nickelage à froid (*Gaz. de l'Electr.*, 1905, 86).

On trempe les objets à niker, d'abord dans un bain obtenu en dissolvant 5 kil. de potasse d'Amérique dans 25 l. d'eau; s'ils sont très rouillés, on les trempe dans un mélange de 2 l. d'acide chlorhydrique et de 1 l. d'eau. On attache ensuite ces objets à des plaques en zinc et les introduit dans un second bain contenant 250 gr. de sulfate de cuivre dissous dans 25 l. d'eau, auquel on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique, jusqu'à limpidité complète. Alors, on plonge l'objet dans le véritable bain de nickelage formé de 20 gr. de crème de tartre, 10 gr. de chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé, 5 gr. de sel marin, 20 gr. de sel d'étain, 30 gr. de sulfate de nickel ordinaire et 50 gr. de sulfate de nickel et d'ammoniaque. Après quelques minutes, on retire l'objet et le polit avec un chiffon humide et du sable fin.

Vernis protecteur des métaux contre les agents atmosphériques (*Gaz. de l'Electr.*, 1903, 86).

On obtient un bon vernis pour ce but en introduisant 15 p. de gomme-laque, 13 p. de résine de benjoin du Siam dans 80 p. d'alcool et 20 p. de chlorure de méthyle. Ce dernier composé facilite la dissolution de la résine. Ce vernis sèche très vite.

Recherches sur la fabrication du phosphore, par M. W. HEMPEL (*Ztschr. f. ang. chem.*, 1903, 132).

L'auteur constate qu'au début du siècle précédent, les nombreuses petites fabriques d'Allemagne, qui préparaient le phosphore au moyen d'os, n'arrivaient guère à obtenir un rendement supérieur à 4 0/0. Il y a quelques années encore, la consommation mondiale était assurée par trois usines seulement : Albright et Wilson, à Oldbury, près Birmingham; Coignet et fils à Lyon, et Morris Phillips à Philadelphie. En Angleterre, le rendement obtenu par l'ancien procédé aurait été élevé à 8 0/0.

Le procédé Nicolas Pelletier, pratiqué vers 1882 à Philadelphie, consiste à traiter les cendres d'os par l'acide sul-

furique et à lessiver le produit par l'eau ; la lessive est concentrée, ce qui promet de séparer la majeure partie du sulfate de calcium ; puis la lessive concentrée est mélangée avec du charbon en quantité suffisante, le produit est séché et distillé. Les indications contradictoires mentionnées par les auteurs sur la quantité d'acide sulfurique à employer, en quantité théorique suivant les uns, en excès de 50 0/0 suivant les autres, ont été vérifiées par l'auteur et ce dernier conclut qu'on ne peut abaisser l'excès d'acide au-dessous de 4,2 0/0.

L'appareil de laboratoire employé pour ces recherches est décrit et l'opération resumée ainsi : les premières traces de phosphore passent vers 740° environ, la distillation proprement dite ne commence que vers 960° et elle est en moyenne partie terminée vers 1170°. Le phosphore distillerait en moyenne partie vers 1050°. Le rendement noté a été de 92,5 0/0, de la quantité théorique.

Un essai de réduction au charbon, fait sur l'acide métaphosphorique, n'a donné que de faibles rendements ; de plus il s'est formé une matière brune, floconneuse, considérée comme un phosphure d'hydrogène, sans autre examen plus approfondi. En tout cas ce procédé de fabrication n'est pas pratique. Woehler avait proposé pour extraire la totalité du phosphore des os, d'ajouter au métaphosphate de calcium une quantité de silice telle que la distillation ne laisse comme résidu que des silicate de calcium.

Cette méthode est devenue surtout pratique depuis l'introduction de l'énergie électrique comme moyenne de chauffage. On peut partir du phosphate tricalcique. Pour ses essais, Hempel a chauffé électriquement un mélange de 5 p. de cendres d'os, 1 1/2 p. de charbon de bois et 3 p. de sable. Vers 1.150° passeraient les premières traces de phosphore, vers 1.300° la réaction est en pleine marche et vers 1.450° elle est terminée.

Le rendement obtenu a été de 92 0/8 ; les 8 0/0 résiduels retenus probablement sous forme de silicophosphate de calcium, n'ont pu, même à plus haute température être extraits. Ce procédé électrique est appliqué actuellement dans de nombreuses fabriques allemandes, dont la production atteindrait le 1/3 de la production mondiale. L'opération industrielle s'effectue dans des cylindres en tôle, garni de terre réfractaire et à la partie inférieure desquels on introduit deux fortes électrodes en charbon. Les scories liquides s'écoulent d'une manière continue, tandis que le mélange à distiller est également amené d'une manière continue. Le four est disposé de telle manière que toutes ses parties sont portées à la température d'ébullition du phosphore.

Etude optique de naphte et de ses distillats
par M.-A. RAKOUSINE (*Rép. R. C. P. et A.*, 1905, 201).

L'auteur a constaté que le pouvoir rotatoire des huiles minérales augmente avec la densité et atteint 3°1 pour les huiles de graissage ; de plus ce facteur est constant et ne varie pas avec l'âge du produit.

Ce mode d'investigation promettrait la distinction des

diverses provenances et l'auteur poursuit ses recherches dans cette voie.

Sur l'acide formique et son dosage titrimétrique,
par E. RUPP (*Arch. pharm.*, 1905, 69).

L'acide formique préparé d'après les brevets de Goldschmidt, par l'action de l'oxyde de carbone sur la soude en poudre, est souillé par du soufre, car sa solution dans l'eau est trouble. De plus le soufre est caractérisé par la solution d'acétate de plomb qui brunit ; enfin si l'acide reste longtemps bouché, il dégage une odeur d'hydrogène sulfuré, dû à l'action du soufre sur l'acide : $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{S} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$. On l'en débarrasse en le diluant jusqu'à 1,063 pour précipiter tout le soufre et filtrant.

On dose le mieux l'acide formique par la méthode oxydimétrique, à l'aide de la lessive de brome, dont on titre l'excès iodométriquement.

Analyse quantitative de l'aloès, par A. TSCHIRCH
et R. OFFBAUER (*Schw. Wochenschr.*, 1905, 153).

On laisse macérer 50 gr. d'aloès pendant 12 heures, puis chauffe à 50° à 60° et petit à petit ajoute 30 cc. de chloroforme ; agite violemment et abandonne au repos. On filtre, verse le filtrat dans une fiole d'Erlenmeyer et chasse le chloroforme par distillation. Le résidu de la première distillation est traité quatre fois par du chloroforme, comme ci-dessus ; on dessèche à 100° le résidu chloroformique et le pèse. Les produits ainsi obtenus sont colorés en jaune et par cristallisation dans l'alcool absolu ou dans l'alcool méthylique et chloroforme, donnent des cristaux d'alloïne impure. Pour doser l'alloïne, l'auteur prend le réactif de Schontén, consistant dans la saturation de la solution alloïnique par une solution concentrée d'acide borique, ce qui colore le liquide en jaune, puis peu après lui donne une fluorescence verte intense. En comparant ces réactions à une gamme de réactions types, on déduit calorimétriquement la teneur cherchée, avec une grande approximation. Selon l'auteur, ce serait l'aloès du Cap qui soutiendrait le plus de principe actif.

Recherche de la gomme arabique dans la poudre de gomme adragante, par E. PAYET (*Ann. Ch. An.*, 1905, 63).

La réaction est basée sur l'absence d'oxydase brunissant le gaïacol, en présence d'eau oxygénée dans la gomme adragante.

N. CH.



DEUXIÈME PARTIE

BREVETS D'INVENTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE (1)

355.864. — **Procédé de fabrication de graisses et huiles contenant à la fois de l'iode et du soufre.**

Par M. WILLY LOEBELL.

L'objet de cette invention est un procédé de fabrication de graisses et huiles contenant à la fois de l'iode et du soufre et qui, par suite de leur teneur en iode et en soufre, peuvent se conserver plus longtemps que les graisses et huiles fabriquées jusqu'à ce jour. Ces graisses et huiles contenant à la fois de l'iode et du soufre peuvent, comme les graisses et huiles, être employées aux usages les plus divers, soit par exemple pour la fabrication des savons, bougies, couleurs à l'huile, vernis, insecticides, etc.

La particularité essentielle du procédé qui fait l'objet de cette invention consiste, non pas dans l'obtention d'une solution d'iode dans les graisses et huiles préalablement soufrées, mais bien dans l'obtention d'une combinaison chimique de l'iode avec la graisse ou l'huile, et avec le soufre combiné chimiquement avec les huiles et graisses, moyen par lequel les graisses et huiles sont protégées contre la décomposition, notamment contre la rancidité.

Le procédé en question consiste d'abord à soufrer l'huile (l'huile de moutarde par exemple) en la chauffant avec du soufre, non plus comme jusqu'à présent à 120° C., mais bien jusqu'à une température variant de 160° à 210° C. On pourra, par exemple, employer en poids une partie de soufre pour six parties d'huile. A l'huile ou à la graisse soufrée portée à environ 90° C., on ajoutera une solution d'iode et d'huile, alors qu'en même temps, pendant et après la réaction de l'iode sur l'huile soufrée, il faudra agiter le mélange de réaction jusqu'à refroidissement et au delà pour éviter la

formation de grumeaux visqueux de nature gommeuse. On obtient ainsi une masse qui acquiert à peu près la consistance du beurre et contient à la fois de l'iode et du soufre en combinaison.

355.520. — **Procédé de fabrication de l'acide lactique.**

Par MM. EUGEN AIMÉ MISLIN et L. LEWIN.

Jusqu'à ce jour on a employé le sucre brut ou la glucose provenant d'amidon pour la fabrication industrielle de l'acide lactique, de sorte que les frais de fabrication du sucre brut, comme aussi ceux de l'amidon s'ajoutaient nécessairement à ceux de l'acide lactique.

L'invention a pour objet un procédé consistant à utiliser directement les matières premières contenant de l'amidon et, de préférence, l'orge et le seigle, pour la préparation de l'acide lactique.

Par ce procédé, l'acide lactique provenant des céréales est obtenu spontanément par la simple formation intermédiaire de la maltose fermentescible, celle-ci étant obtenue par la diastase formée par le maltage.

Ce procédé consiste à utiliser de préférence l'orge et le seigle, la première à l'état de malt. Ces deux matières premières sont finement moulues et disposées successivement par couches alternatives en proportions égales, l'une sur l'autre, de manière à compléter la saccharification de l'amidon. Après achèvement de cette opération, le moût est séparé de la drêche, au moyen d'une presse filtrante. La liqueur ainsi obtenue est disposée dans des appareils de fermentation, dans lesquels la stérilisation, le refroidissement, l'inoculation et l'aération des racines peuvent être faits de manière que chaque bassin puisse être inoculé avec des cultures pures de ferments d'acide lactique, par exemple, le bacille *acidificans longissimus*, prélevé sur un bouillon de culture. Les moûts d'acide lactique ainsi obtenus sont additionnés de 12 heures en 12 heures d'une

(1) La publication in-extenso des Brevets d'invention n'engage que l'inventeur, et la rédaction de la *Revue de Chimie industrielle* entend rester dégagee de la valeur scientifique et de la rédaction des brevets.

solution de chaux spécialement préparée, de manière que l'acidité de la fermentation reste constamment en proportion de deux parties de lessive pour 20 parties de racines.

Après l'achèvement de la fermentation, on neutralise complètement la solution. On décompose ensuite le lactate de chaux par l'acide sulfurique et on concentre et épure cette dernière solution.

L'acide lactique, ainsi obtenu, est, au moins, de qualité égale à celui obtenu par les procédés déjà connus, mais il est considérablement plus économique, car les frais de production de la glucose, c'est-à-dire de l'amidon, sont supprimés par le présent procédé.

354.884. — Émulsion par saponification du pétrole associé à l'ammoniaque.

Par M. ÉDOUARD CHARBONNEAUX.

Faire dissoudre à froid 0 gramme 50 centigrammes de saponine dans 5 grammes d'ammoniaque liquide, dite du commerce, étendue de deux fois dans son poids d'eau.

Ajouter à cette solution, par fractions de 10 grammes et en agitant après chaque addition, 100 grammes de pétrole.

A ces 100 grammes de pétrole, on a ajouté, au préalable, 5 grammes d'acétate d'amyle dans le but, à la fois, de désodoriser ledit pétrole et en faciliter l'émulsion par saponification.

Par ce procédé, on obtient une crème blanche, épaisse, homogène, à laquelle on ajoute en dernier lieu 0 gramme 50 centigrammes d'essence de géranium qui, étant données ses qualités d'huile essentielle, s'émulsionne en se saponifiant à l'égal du pétrole, se combine avec le produit tout en lui communiquant un parfum agréable.

354.955. — Vernis mats durs et leur procédé de fabrication.

Par M. FRITZ WACHENDORF.

Les vernis mats, employés jusqu'à présent pour produire des enduits semi-polis ou mats au moyen de vernis à l'huile, se composent, soit d'une suspension de cire, de cérésine, d'ozokérite, de paraffine ou d'autres hydrocarbures solides dans les vernis gras à l'huile, soit d'un mélange de mécanique de vernis gras à l'huile avec un corps neutre tel que l'amidon, le sable fin ou tous autres silicates, le plâtre et des matières de remplissage inorganiques analogues.

En raison des grands défauts que présentent ces

deux sortes de vernis mats, leur application ne permet d'obtenir dans la pratique que des résultats généralement insuffisants.

En ce qui concerne la première catégorie de vernis, la cire, la cérésine ou les autres hydrocarbures ne participent pas au procédé proprement dit de dessiccation et, par suite de durcissement, en raison de leur caractère chimiquement peu actif et on rencontre encore cet inconvénient qu'au cours de la dessiccation, le vernis à l'huile mélangé aux hydrocarbures, montre un pouvoir dissolvant décroissant pour les additions, de sorte que ces corps ajoutés s'accumulent à la surface de l'enduit. Il s'ensuit que l'enduit conserve, d'une façon permanente, l'état glutineux ou s'amollit aux températures auxquelles les substances ajoutées commencent à devenir plus liquides et plus molles. Les vernis mats de ce genre ne peuvent donc pas être employés pour les meubles d'usage si l'on désire obtenir un bon résultat.

Les vernis de la seconde catégorie possèdent, en ce qui concerne les matières amylacées, cet inconvénient qu'ils ne peuvent pas résister au contact de l'eau, sans que l'amidon gonfle, qu'il se forme des taches et que, par suite de la dilatation inégale de l'amidon gonflé et du vernis à l'huile, tout l'enduit se rompe et s'effeuille.

Les vernis fabriqués avec des matières de remplissage neutres présentent ce même inconvénient que les matières de remplissage possèdent toujours pour l'eau et l'humidité de l'air un autre pouvoir absorbant que les couches de vernis à l'huile qui les enveloppent. Pour cette raison, les enduits faits avec ces vernis se fendillent également bientôt et deviennent surtout friables, ce qui ne permet pas de recommander leur application, notamment pour les grandes surfaces à mater, comme celle des armoires, des portes, etc.

La présente invention est basée sur cette constatation que si l'on additionne d'abord mécaniquement aux vernis à l'huile des composés d'albumine basiques, surtout ceux de production artificielle, ceux-ci entrent en combinaison avec les vernis à l'huile, en donnant lieu à une saponification partielle. On a remarqué surtout que les composés d'alumine se combinent chimiquement avec le vernis gras à l'huile pendant le séchage, car les composés acides formés par le vernis, par suite de l'oxydation pendant le séchage, possèdent une activité plus grande que le vernis primitif et ils combinent donc chimiquement les composés d'alumine basiques. Ce qui

permet d'aboutir à cette conclusion, c'est que par l'union mécanique de ce composé d'alumine avec les vernis gras à l'huile, il se produit déjà un dégagement de chaleur, ce qui est l'indice d'une réaction chimique et en outre, le mélange ainsi obtenu subit, après un temps très court, un changement de consistance considérable, qui indique qu'il s'est formé un corps nouveau. L'enduit séché, donné par le composé de formation nouvelle, présente, contrairement au vernis à l'huile mélangé avec des matières de remplissage neutres, cette particularité de permettre de constater la présence de composés d'alumine combinés, après extraction avec des dissolvants.

Contrairement aux vernis mats de la première catégorie employés jusqu'à présent, le vernis mat ainsi obtenu ne reste pas collant dans la moindre mesure et ne montre pas non plus une tendance à s'amollir; sur les vernis mats de la seconde catégorie, il possède l'avantage d'une homogénéité absolue, de sorte qu'il reste toujours élastique et exempt de crevasses ou de lézardes; en outre, il est inattaquable par l'eau, à la température ordinaire, par suite de l'impossibilité de saponifier les composés d'alumine formés.

Exemple. — On broie, à la manière ordinaire, 90 parties d'un vernis gras, siccatif, à l'huile avec 4 à 10 parties de composés d'alumine basiques, tels que l'hydrate d'alumine, l'oxyde d'aluminium, le silicate d'alumine basique, etc., et le produit fortement épaissi est ensuite étendu avec des dissolvants pour être ramené à la consistance primitive. Le produit ainsi obtenu peut être utilisé pour produire des enduits mats.

354.941. — Séparation industrielle du nickel et du cobalt.

Par M. JOSEPH BERNARD

L'invention a pour objet un procédé de séparation industrielle du nickel et du cobalt basé sur les principes et les moyens d'exécution suivants.

Si l'on traite la dissolution neutre ou légèrement acide d'un sel de cobalt par une solution neutre d'hypochlorite de soude ou de potasse, on obtient immédiatement un précipité de peroxyde de cobalt.

Si dans les mêmes conditions on traite la dissolution d'un sel de nickel, le précipité de peroxyde ne se forme jamais instantanément et sa précipitation peut être retardée jusqu'à plusieurs heures en rendant la solution d'hypochlorite suffisamment acide.

En ce qui concerne le cobalt, le mode opératoire ci-dessus décrit ne permet pas de précipiter la totalité du cobalt contenu dans la liqueur. La réaction est limitée par une certaine acidité de la liqueur résultant de la réaction. On peut rendre celle-ci complète en ajoutant à la liqueur un carbonate insoluble (chaux, baryte, strontiane, magnésie ou analogues). La réaction est ainsi complète au bout d'un temps très court et le nickel n'est pas précipité.

Si on a dosé la quantité d'hypochlorite de manière que le chlore dégagé soit juste suffisant pour faire passer au maximum le cobalt contenu dans la liqueur, on peut abandonner celle-ci aussi longtemps qu'on veut sans craindre la précipitation du nickel.

Si au contraire on a ajouté un excès d'hypochlorite, le nickel se précipite lentement et vient souiller le précipité de cobalt. Il faut donc filtrer de suite et même dans ce cas il sera difficile d'obtenir le peroxyde de cobalt exempt de nickel.

Il importe de définir ce que l'on entend ici par une liqueur neutre d'hypochlorite de soude.

Les solutions d'hypochlorite vendues dans le commerce sous le nom d'eau de Javel, extrait de Javel, eau de Labarague, etc., contiennent presque toutes du carbonate de soude et de la soude caustique. Si on traitait la solution de nickel avec ce produit on obtiendrait non pas un précipité noir de peroxyde, mais un précipité vert mélange de carbonate et d'oxyde de nickel qui se forme instantanément. Ce précipité ne tarde pas d'ailleurs à s'oxyder par l'action de l'hypochlorite.

Il convient donc de débarrasser la solution d'hypochlorite des carbonates et des alcalis caustiques. Pour arriver à ce résultat le plus simple est d'opérer comme suit.

On verse dans la liqueur quelques gouttes de chlorure de calcium ou de magnésium; il se produit un précipité qui servira d'indicateur. On verse alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition du précipité, puis du carbonate de chaux ou de magnésie en excès. On laisse décanter et la liqueur surnageante absolument incolore est propre à la réaction.

On peut de même traiter un lait d'hypochlorite de chaux qui coûte moins cher. Il suffit de verser assez d'acide pour neutraliser la chaux caustique. Il est inutile d'aller jusqu'à dissolution du carbonate de chaux qui servira à compléter la réaction.

Le procédé industriel peut être conduit comme suit: on distinguera deux cas suivant qu'on aura à

traiter des solutions pauvres en cobalt ou riches en cobalt relativement à la teneur en nickel.

1^o *Liqueurs pauvres en cobalt.* — Il convient de s'attacher à précipiter la totalité du cobalt quitte à entraîner une certaine proportion de nickel dans le précipité. La teneur en cobalt connue, on ajoutera une quantité d'hypochlorite telle que la teneur en chlore sera amplement suffisante pour porter tout le cobalt au maximum. On achèvera la précipitation par du carbonate de chaux ou de magnésie comme il a été dit. On filtrera au filtre-pressé ou par tout autre moyen et le précipité sera dissous dans un acide, la dissolution devant être traitée ultérieurement comme liqueur riche en cobalt.

La liqueur filtrée ne contient plus de cobalt et peut être traitée pour nickel pur.

2^o *Liqueurs riches en cobalt.* — La teneur en cobalt étant connue, on ajoutera une quantité d'hypochlorite inférieure à celle qui est nécessaire pour précipiter la totalité du cobalt. On complétera la réaction par l'addition d'un carbonate de chaux ou de magnésie. On obtiendra ainsi un peroxyde de cobalt pur et la liqueur filtrée sera traitée comme liqueur pauvre en cobalt.

Observation. — L'acide employé pour salifier le nickel et le cobalt est indifférent. Toutefois si on emploie l'acide sulfurique il faudra s'abstenir d'employer le carbonate de chaux et l'hypochlorite de chaux à cause de l'insolubilité du sulfate. Il faudra dans ce cas se servir du carbonate de magnésie et de l'hypochlorite de soude.

350.114. — Procédé de traitement du phosphore jaune en vue de le rendre inoffensif.

Par M. MAXIMILIAN BALS.

La présente invention porte sur un procédé qui a pour objet de rendre le phosphore jaune maniable et transportable sans aucun danger tout en lui conservant intégralement les qualités qu'il présente pour la fabrication des allumettes.

Le principe du procédé consiste à enrober hermétiquement le phosphore jaune (ou tout corps qui en contient) amené à un état de division extrême, dans une gaine protectrice qui isole du contact de l'air chacune de ses particules. Cet enrobage est réalisé en provoquant à chaud et à l'abri de l'air une émulsion de phosphore jaune et d'un sel ou autre corps susceptible de fondre sans se décomposer et sans se combiner au phosphore du moins d'une manière appréciable, puis en laissant refroidir cette émulsion.

On obtient ainsi un produit très finement granulé dont chaque particule est constituée par un noyau de phosphore emprisonné dans une gaine du sel qui a servi à faire l'émulsion. Le phosphore étant ainsi isolé du contact de l'air, n'émet plus aucune vapeur nuisible à la santé des ouvriers, n'est pas phosphorescent et n'a pas tendance à faire explosion, de sorte qu'il peut être manié et transporté avec la plus grande facilité et sans aucun danger.

Comme exemples de corps appropriés pour réaliser cet enrobage du phosphore, on peut citer l'hyposulfite de soude, l'acétate de plomb, le fluorure de plomb, le sulfure d'antimoine, le chlorure de lithium, l'acide tartrique, etc.

Voici en outre un exemple de réalisation pratique de l'invention :

On fait fondre sous l'action de la chaleur 30 parties d'hyposulfite de soude, puis on y introduit 20 parties de phosphore; après fusion de ce dernier corps, on soumet l'ensemble à une agitation très énergique, de manière à provoquer une émulsion dans laquelle les deux corps se trouvent à un état extrêmement divisé. Puis on laisse refroidir tout en continuant à agiter la masse jusqu'à sa solidification pour éviter que l'émulsion ne perde de sa finesse.

Il est essentiel que pendant ce traitement le phosphore fondu soit soigneusement maintenu à l'abri du contact de l'air. A cet effet on peut verser dans le récipient où s'effectue l'opération un liquide de faible densité, tel que de l'essence de térébenthine, du pétrole, etc., qui en surnageant isole le phosphore et le sel fondus du contact de l'air, on peut encore faire le vide ou produire une atmosphère d'acide carbonique dans le récipient où se fait l'opération.

Il va de soi qu'au lieu de faire fondre le phosphore on peut faire arriver dans l'hyposulfite ou autre sel à l'état de fusion, les vapeurs de phosphore provenant directement des appareils de distillation du phosphore, employés dans le procédé industriel de fabrication de ce produit; on supprime ainsi l'opération de la fusion et les frais qui en résultent.

On peut aussi faire fondre séparément le phosphore et le faire absorber par des corps poreux, tels que la pierre ponce finement pulvérisée, de la terre d'infusoires, etc. et l'introduire à cet état dans le sel fondu.

Le produit qui est obtenu par solidification de l'émulsion peut être incorporé directement tel quel, sans aucun inconvénient ni danger dans les pâtes inflammables usuellement employées pour la fabri-

cation des allumettes. Il est cependant préférable de malaxer préalablement ce produit avec une certaine quantité de térébenthine consistante (térébenthine de Venise ou de Bordeaux) ou d'un vernis quelconque, dans le but de maintenir les cristaux isolés les uns des autres dans tous les cas et d'éviter toute chance de détérioration de l'enrobage lors des manipulations auxquelles le produit est soumis. L'enrobage sera d'ailleurs d'autant moins exposé à être altéré que la finesse de l'émulsion aura été plus grande.

L'opération peut être réalisée dans un récipient permettant de provoquer une agitation énergique des corps en fusion et susceptible d'être hermétiquement clos au moins durant cette agitation. La température à laquelle elle est effectuée peut également être quelconque, pourvu, bien entendu, qu'elle soit supérieure au point de fusion du moins fusible des corps en présence et inférieure au point de volatilisation du phosphore (environ 290° C.). En pratique on peut recommander une température voisine de 150° C. Quant au refroidissement de l'émulsion il doit être poussé jusqu'à une température inférieure à 35° C. pour que les particules de phosphore soient solidifiées et restent stables dans leur gaine.

Il doit être entendu que les indications données ci-dessus en ce qui concerne le choix des corps à employer, leurs proportions, les températures, etc., ne doivent nullement être considérées comme limitatives. De plus au lieu d'employer isolément ces corps ou d'autres, on peut employer simultanément plusieurs d'entre eux pour réaliser l'enrobage du phosphore.

334.810. — **Procédé d'épuration des graisses, huiles grasses, résines, huiles de poisson et carbures d'hydrogène.**

Par M. CARL FRESENIUS

Dans l'épuration des graisses et huiles grasses au moyen d'alcalis ou de bases de métaux alcalino-terreux, on est exposé à ce grand danger qu'à la température à laquelle l'opération doit être exécutée, et notamment lorsque l'opération dure un certain temps, les matières réagissent nuisiblement sur les graisses elles-mêmes, de sorte que celles-ci deviennent inutilisables pour de nombreuses applications par exemple pour l'alimentation.

Pour éviter ces actions secondaires nuisibles des réactifs, on a employé des préservatifs tels par exemple que le charbon ou la terre à foulon et, en outre,

le demandeur a lui-même indiqué un procédé qui raccourcit considérablement la durée de la réaction des alcalis ou des terres alcalines et ainsi réduit à néant les effets nuisibles des réactifs, en soumettant l'émulsion de savon qui prend naissance et mélangée avec un préservatif comme de la terre de foulon ou de charbon à une faible pression de vapeur d'environ 1/4 d'atmosphère.

Quoique ce procédé ait donné de très bons résultats, l'augmentation de la température au-dessus du point d'ébullition de l'eau qui résulte de l'emploi de la vapeur présente cependant un inconvénient qu'on était obligé de subir et qui rendait nécessaire l'emploi simultané des moyens remédiant à cet état de choses.

On a trouvé que l'on obtient un très bon résultat en maintenant la température considérablement au-dessous du point d'ébullition de l'eau et cela par exemple à 85° C. en vue d'éviter l'émulsion qui se produit pendant la saponification et en engendrant la pression nécessaire d'une autre manière que par la vaporisation de l'eau, c'est-à-dire d'une manière indépendante de la température.

Ceci a lieu pour le mieux en soumettant l'émulsion à l'action d'un gaz indifférent maintenu à une pression correspondante. On peut dans cette opération, pour obtenir l'effet voulu, augmenter autant qu'on le veut la pression du gaz sans être obligé de modifier ou d'augmenter d'une façon quelconque la température; et par conséquent on évite ainsi complètement les inconvénients qui se produisent à haute température. Comme ces inconvénients n'existent plus, il n'est alors plus nécessaire d'employer un préservatif quelconque comme le charbon ou la terre à foulon et l'on est en mesure d'épurer de cette manière non seulement les graisses et les huiles grasses, mais encore les résines et huiles de poisson ainsi que les carbures d'hydrogène.

334.807. — **Procédé de fabrication de l'alcool amylique.**

Par MM. AIMÉ MISLIN et LÉOPOLD LEWIN.

Jusqu'à présent l'alcool amylique n'a pu être directement produit en grand, et ne l'a été que comme produit secondaire.

L'invention présente a pour objet un procédé de fabrication en grand de l'alcool amylique et consiste en l'utilisation de nouveaux microbes qui sont susceptibles de transformer la maltose et les moûts sucrés en alcool amylique.

Des observations faites au cours de certains essais, il résulte que l'on peut recueillir isolément les ferments qui se rencontrent, par exemple, dans les moûts de prunes et qui, susceptibles de se développer dans un bouillon de culture, contiennent les bactéries opérant spontanément la transformation, en alcool amylique, de la maltose et des moûts sucrés et établir ainsi la base du procédé d'application de ces ferments à la production spontanée d'alcool amylique.

Ce procédé consiste à saccharifier avec du malt, dans des appareils appropriés, les moûts de pomme de terre, seigle ou maïs que l'on emploie de préférence pour le but indiqué et que l'on alcalinise par une solution aqueuse contenant 1 à 2 parties d'alcali ou de substances alcalines pour 100 parties du liquide à traiter.

Ce degré d'alcalinité est conservé pendant toute la durée du traitement.

Après l'introduction des moûts dans les bassins de fermentation, on y ajoute les ferments prémentionnés et obtenus purs en grande quantité dans des bouillons de culture spéciaux.

Ces bassins de fermentation sont établis de manière à permettre toutes les manipulations désirables, c'est-à-dire, qu'ils sont munis des dispositifs permettant la stérilisation, l'aération, le refroidissement, l'inoculation, l'alcalisation, ainsi que l'introduction et l'évacuation des moûts. Ces moûts restent soumis à la fermentation pendant une durée de 120 à 150 heures et quand celle-ci est achevée, on les soumet à la distillation qui s'opère à une température de 236 à 140° C., après laquelle le produit de celle-ci est lavé dans un appareil de lavage.

La vinasse en résultant est filtrée par une presse filtrante et la partie solide est desséchée.

354.742. — Procédé de préparation des anhydrides d'acides organiques.

Par M. RUDOLF SOMMER

Les procédés actuellement connus pour la préparation d'anhydrides d'acides organiques sont :

- a) La transformation des chlorures acides par les acides ou les sels acides.
- b) Le traitement des acides par l'anhydride phosphorique.
- c) L'action à chaud sur les sels de vapeurs de sulfure de carbone ou d'oxychlorure de carbone.
- d) Les réactions entre le chlorure de sulfuryle et les sels des acides.

e) L'action du peroxyde de chlorure et de l'anhydride sulfureux sur les sels.

f) Le traitement des sels au moyen des sulfo-chlorure acides aromatiques.

g) L'emploi des chlorures de soufre.

L'inventeur a remarqué que les acides se transforment en anhydrides de manière très simple et très économique quand on fait agir le tétrafluorure de silicium sur les sels chauds et déshydratés des acides.

Non seulement l'application du corps ci-dessus à la production d'anhydrides est nouvelle et le résultat de la réaction ne se prévoyait pas *a priori*, mais d'autre part l'usage du tétrafluorure de silicium réalise un avantage technique remarquable, car c'est un corps facile et économique à obtenir. L'avantage obtenu est encore augmenté par ceci que, ainsi que l'inventeur l'a indiqué, le résidu restant après la distillation de l'anhydride peut de nouveau être transformé en tétrafluorure par l'acide sulfurique avec addition d'un peu de sable. Ainsi la production d'anhydrides n'exige que de l'acide sulfurique, du sable et une quantité une fois donnée de spath-fluor.

Les exemples suivants feront comprendre le procédé :

1° Le tétrafluorure, obtenu par exemple par chauffage de deux parties de spath-fluor et de deux parties de sable avec deux parties d'acide sulfurique concentré, est d'abord traité par un mélange chaud de sable et d'acide sulfurique, puis par une partie d'acétate de soude déshydraté, chauffé à 200°-220°. Le gaz est rapidement absorbé ; quand l'absorption cesse, l'anhydride formé commence à distiller. Le gaz en excès est envoyé dans un deuxième et dans un troisième récipient d'absorption. L'anhydride acétique obtenu passe déjà presque totalement à la première distillation à 138°.

2° Deux parties du résidu de distillation obtenu dans l'exemple ci-dessus sont chauffées avec une partie de sable et deux parties d'acide sulfurique concentré, et le gaz dégagé et desséché est amené sur du benzoate de potasse chauffé à 200° environ. Quand l'absorption ne se produit plus, on traite par la benzine ; les cristaux fondant à 42° donnent de l'anhydride pur.

Le directeur gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE L. BARNÉOUD ET C^{ie}.

TABLE ALPHABÉTIQUE

- Accumulateur.** — L'Accumulateur « New Solid », 223, 234. — Action de la lumière sur la formation des accumulateurs, 43. — Accumulateur fer-nickel, 351.
- Acétylation.** — Procédé d'acétylation de la cellulose, 127.
- Acides.** — Préparation d'acides 1-8-naphtylamine sulfoniques arylés, 120. — Procédé de préparation des acides dialcoylbarbituriques, 121. — Transformation des acides diimino ou triiminobarbituriques, 122. — Transformation des acides iminobarbituriques, 122. — Procédé pour la préparation des acides dénommés ichthyolsulfoniques, 323.
- Acide p-acétylalcylamido.** — Procédé pour la préparation de l'acide p. acétylalcylamido, 130.
- Acide borique.** — Méthode simple pour dosage de l'acide borique, 283.
- Acide carbonique.** — Obtention de l'acide carbonique des solutions de bicarbonate, 152. — Procédé pour la fabrication de l'acide carbonique, 83, 181. — Production d'acide carbonique et ses applications, 313.
- Acides C.C.-dialcoylbarbituriques.** — Production des acides C. C.-dialcoylbarbituriques, 99.
- Acide chlorhydrique.** — De l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potassium, 114. — Procédé de fabrication de l'acide chlorhydrique, 263.
- Acide cyanhydrique.** — Procédé de fabrication d'acide cyanhydrique, 323.
- Acides dialcoylbarbituriques.** — Procédé pour la préparation des acides dialcoylbarbituriques, 61, 176.
- Acide formique.** — Acide formique, 141. — De l'emploi de l'acide formique en teinture et en impression, 82. — Dosage titrimétrique, 331.
- Acides gras.** — Poids moléculaire moyen des acides gras fixes du beurre de Hollande, 168.
- Acide hydroxy-stéarique.** — Procédé de fabrication de l'acide hydroxy-stéarique, 128.
- Acides indophénol sulfoniques.** — Procédé pour la production des acides indophénol sulfoniques, 261.
- Acide lactique.** — Fabrication, 353.
- Acide nitrique.** — La fabrication industrielle de l'acide nitrique, 101. — Procédé de fabrication de l'acide nitrique, 171, 277.
- Acide oléique.** — Procédé de transformation de l'acide oléique (oléine commerciale), 289.
- Acides organiques.** — Préparation des anhydres, 338.
- Acide picrique.** — Préparation de l'acide picrique à froid, 90.
- Acide sulfonique.** — Procédé de fabrication d'un nouvel acide sulfonique, 317.
- Acide sulfureux.** — Altération des tissus par l'acide sulfureux, 197. — Recherche de l'acide sulfureux dans les produits de charcuterie, 80.
- Acide sulfurique.** — Les procédés de contact, 36, 73. — Production économique d'acide sulfurique à pureté élevée, 20.
- Acide tétrazophénol sulfonique.** — Procédé de fabrication d'un acide tétrazophénol sulfonique, 67.
- Acide titanique.** — Dosage de l'acide dans les minerais, 232.
- Air.** — Perfectionnements à la séparation de l'air en ses constituants, 24.
- Alcalis caustiques.** — Procédé de déshydratation des alcalis caustiques, 260.
- Alcool méthylique.** — Détermination de l'alcool méthylique dans le formol marchand, 16, 49.
- Alcools.** — Perfectionnements aux appareils de rectification, 285. — Fabrication de l'alcool amylique, 337.
- Alcool de poires.** — Fabrication de l'alcool de poires, 284.
- Alcools.** — Procédé de fabrication des alcools, éthers, acide acétique, etc., 18.
- Alcoyl.** — Préparation d'alcoyl-aminoacétopyrocatéchines, 121.
- Aldéhyde formique.** — Procédé de fabrication d'aldéhyde formique, 294. — Recherche et dosage de l'aldéhyde formique, 253.
- Aldéhyde.** — Préparation de l'aldéhyde protocatéchique au moyen d'héliotropine, 89.
- Alizarine.** — Procédé de fabrication de l'alizarine, 145.
- Aloès.** — Analyse quantitative, 331.
- Aluminate de Baryte.** — Emploi de l'aluminate de Baryte pour l'épuration des eaux, 166.
- Alumine.** — Procédé d'extraction de l'alumine et des alcalis, 62. — Procédé de préparation de l'alumine par voie électro-métallurgique, 67.
- Aluminothermie.** — L'aluminothermie et ses applications, 231.
- Amides.** — Procédé de production de composés des amides dialcoylmalonyliques, 233.
- Amidon.** — Fabrication de l'amidon (amylolide) avec de

- la cellulose (sciures, bois de déchet, tourbes, herbes, etc.), 90. — Production de dérivés de l'amidon, 31.
- Ammoniaque.** — Fabrication d'ammoniaque, 92. — Fabrication catalytique d'ammoniaque en partant d'azote et d'hydrogène, 226.
- Anthracène.** — Procédé pour l'extraction d'anthracène pur, 177.
- Anti-tartres.** — Anti-tartres et désincrustants, 104.
- Ardoise.** — Exploitation et travail de l'ardoise, 314.
- Azote.** — Procédé pour l'oxydation de l'azote atmosphérique, 291. — Procédé pour la production de combinaisons d'azote et d'oxygène, 322.
- Azotites.** — Procédés pour la préparation d'azotites, 232.
- Benzols.** — Procédé pour la production de benzols, 126.
- Benzols purs.** — Teneur en soufre des benzols purs, 284.
- Bétaines.** — Procédé pour extraire la bétaine ou ses sels de la mélasse, 93.
- Beurre de cacao.** — Densité du beurre de cacao, 168.
- Beurre rance.** — Utilisation du beurre rance, 114.
- Bibliographie.**
- Janvier.* — TASSILLY, Alliages métalliques. — EHRSAM, Matières lubrifiantes. — GUTTMANN, Substances organiques. — NIHOUL, Infusions tanniques.
- Février.* — VILLAVECCHIA, Annali di gabelle. — FRANCKE, Jet de sable. — RAZOUS, Déchets industriels. — ROBINE, Acétyléniste.
- Mars.* — CLAUDE, Radium. — DELAGE, Terre arable. — DANIEL, Radioactivité.
- Avril.* — FRASER, L'Amérique au travail.
- Mai.* — Annali del Laboratorio Chimico delle Gabelle, V, 1^{re} et 2^e parties.
- Juin.* — RANDAU, Fabrication des émaux. — BARRAL, Analyse chimique quantitative. — LEWKOWITSH, Technologie chimique, 2 volumes. — POZZI-ESCOLT, Industries de fermentation.
- Juillet.* — POULLENC, Nouveautés chimiques pour 1905. — GOUPILO et BROQUIN, Médicaments chimiques. Conférences populaires sur les cuirs. — FERNBACH, Antisepsiques en tannerie. — GÉRARD, Matières tannantes végétales, 2^e partie. — KELLER, Machines en tannerie. — DABOUST, La peau, le cuir, la fourrure. — JEAN, Produits chimiques. — PARAF, Hygiène du travail.
- Août.* — SAUVAGEON, Four électrique. — TREILLE, La cêruse. — NIHOUL, Filtration des liqueurs. — NIHOUL, Matériaux réfractaires. — FRITSCH, Huiles végétales.
- Novembre.* — La fonderie moderne. — CARLES, L'acide sulfureux. — OTTO, Zeitschrift für chemische Apparatenkunde (Revue concernant les appareils de chimie).
- Décembre.* — HALPHEN et ARNOULD, La Pratique des essais commerciaux et industriels. — BOUCHERIE et COUDRAY, Guide pratique de chimie, 2^e partie, Chimie organique. — RICKE et FOREST, L'Art de l'essayeur.
- Blanchissement du coton.** — Blanchissement du coton en fils, 284.
- Blanc liquide.** — Produit : Blanc liquide, 152.
- Bois.** — L'industrie chimique du bois, 84. — Liquide pour l'imprégnation du bois, 320. — Perfectionnements à la conservation des bois, 292. — Polissage et vernissage des bois, 316. — Procédé pour la conservation du bois, 294.
- Borate de zinc.** — Borate de zinc, 79.
- Borax impérial.** — 345.
- Bougies.** — Fabrication de bougies, d'huile à brûler, de graisses alimentaires, 123.
- Bouillie d'étain.** — Préparation électrolytique de la bouillie d'étain, 252.
- Briqueterie moderne.** — Installation d'une briqueterie moderne, 107.
- Briquettes.** — La fabrication des briquettes de minéral de fer, 223.
- Briquettes de houille.** — Amélioration de la fabrication des briquettes de houille, 144.
- Cadmium.** — Le cadmium dans le zinc, 225.
- Cadmium métallique.** — Préparation du cadmium métallique, 81.
- Camphène.** — Procédé de production de camphène, 236.
- Camphre.** — Procédé de préparation du camphre, 180, 324, 328.
- Caoutchouc.** — La culture du caoutchouc au Sénégal, 311. — Industrie du caoutchouc, 139. — Caoutchouc artificiel, 130. — Déchets de caoutchouc et leur traitement, 50. — Procédé pour la préparation de dissolutions de caoutchouc, 302. — Procédé de récupération et de régénération du caoutchouc, 207. — Sur la régénération du caoutchouc, 80. — Utilisation nouvelle dans les industries du caoutchouc, 17. — Régénération du caoutchouc vulcanisé et de l'ébonite, 26.
- Carbonates.** — Fabrication simultanée des carbonates, 129.
- Carbonate de baryte.** — Procédé de fabrication du carbonate de baryte, 327.
- Carbonate de plomb.** — Procédé de préparation des carbonates de plomb, 239.
- Carbure de calcium.** — Développement de l'industrie du carbure de calcium et du gaz acétylène, 133. — Emploi de carbure de calcium comme explosif dans les mines, 169.
- Caséine.** — Nouveau mode de préparation de la caséine, 304.
- Celluloïd.** — Celluloïd et galalithe, 7. — Le celluloïd et sa fabrication, 213, 243. — Fabrication du celluloïd, 330. — Procédé destiné à rendre le celluloïd ou nitrocellulose ininflammable, 66, 146.
- Celluloïd ininflammable.** — Procédé pour la fabrication de celluloïd ininflammable, 62. — Celluloïd ininflammable, 176.

- Cellulose.** — Dosage de la cellulose dans la pâte de bois, 47.
- Céruse.** — Procédé et appareil pour la fabrication de la céruse, 204.
- Charbons artificiels.** — Progrès dans la fabrication des charbons artificiels, 79.
- Charbon de bois.** — Fabrication du charbon de bois et distillation du bois en Suède, 140.
- Charbons à gaz.** — L'essai des charbons à gaz, 143.
- Chlore.** — Procédé pour augmenter l'action chimique du chlore, 260. — Procédé de préparation du chlore, 326.
- Chloroforme.** — Perfectionnement dans les procédés de fabrication du chloroforme, 326.
- Chlorhydrate.** — Appareil méthodique pour la production du chlorhydrate de térébenthène, 290.
- Cire d'abeilles.** — Essai de la cire d'abeilles, 170. — Influence de la durée de l'ébullition sur l'indice de saponification de la cire d'abeilles, 168.
- Cire artificielle.** — Cire artificielle et son procédé de fabrication, 146.
- Colles.** — Colles pour cuir, 14. — Essai de l'écume pour colles, 350.
- Collodions.** — Filtrage et la filature des collodions et des solutions de cellulose, 86.
- Collodion élastique.** — Préparation de collodion élastique, 81.
- Congrès de chimie.** — Exposition universelle de Liège, 1905, 216, 246, 278.
- Copal de manille.** — Procédé pour rendre insolubles dans l'huile le copal de manille, 303.
- Copals.** — Propriétés de quelques copals africains, 103. — Succédané du copal, 170.
- Cornues à gaz.** — Revêtement des cornues à gaz en carborundum, 48.
- Corps gras.** — Sur l'altération photogénique et rancide des corps gras, 170. — Contribution à l'essai des corps gras, huiles et cires, 115. — Les corps gras en 1903-1904, 9. — Extraction à chaud et sans pression des corps gras, 147. — Procédé et appareil pour l'extraction de l'huile et de la graisse des issues, 155. — Saponification des corps gras par les graines de ricin, 175.
- Corps gras solides.** — Procédé simple pour la détermination de la densité des corps gras solides, 114.
- Coton.** — Distinction du coton du lin, 83.
- Couleur au plomb.** — Nouvelle couleur au plomb blanche, 145.
- Crème de tartre.** — Perfectionnements dans les procédés employés pour produire la crème de tartre, 331.
- Crin de cheval artificiel.** — Procédé de fabrication de crin de cheval artificiel, 259.
- Cuir.** — Blanchiment des cuirs, 16. — Procédé pour teindre le cuir, 319.
- Culture exotique.** — La culture au Sénégal, 75.
- Cyanines.** — Procédé de fabrication de nouvelles cyanines, 17.
- Cyanuration.** — La cyanuration aux Etats-Unis, 251.
- Dégras.** — Notes sur l'analyse du dégras, 50.
- Désétamage.** — Désétamage électrolytique, 140.
- Désinfection.** — Désinfection et purification des tonneaux, 142.
- Dinitroglycérine.** — Procédé de préparation de la dinitroglycérine, 295.
- Distillation.** — Appareil oxygénant et décantant le jus de distillerie, 119. — Procédé et appareil pour l'extraction de jus, de latex et de tous liquides, 203.
- Eau de Cologne.** — Procédé pour solidifier l'eau de Cologne, 239.
- Eau oxygénée.** — Préparation de l'eau oxygénée, 56.
- Eau potable.** — Purification électrolytique de l'eau potable, 226.
- Eclairage.** — Eclairage à incandescence au pétrole, 198. — Incandescence au gaz, 350.
- Electrochimie.** — Les récents progrès de l'électrochimie, 133.
- Electrometallurgie.** — Electrometallurgie de l'acier, 16.
- Emaillage.** — Procédé d'émaillage sans cuisson, 317.
- Engrais chimiques.** — L'industrie des engrais chimiques aux Etats-Unis, 276.
- Essai au permanganate.** — Essai au permanganate de potassium du zinc destiné au dosage du manganèse, 80.
- Ethanal.** — Détermination, 350.
- Ether anesthésique.** — Essai de l'éther anesthésique, 253, 282.
- Explosifs.** — Explosifs à pouvoir brisant élevé, 299. — Explosif et procédé pour sa fabrication, 124. — Nouvel explosif, 318.
- Explosifs de sûreté.** — Explosifs de sûreté à base de chlorates ou perchlorates, 300.
- Factice foncé.** — Sur le « factice » foncé, 170.
- Faktis noir.** — Fabrication du faktis noir, 81.
- Ferrocyanure de sodium.** — Procédé pour obtenir du ferrocyanure de sodium, 262.
- Fils et films cellulositiques.** — Procédé de fabrication de fils et filons cellulositiques, 255.
- Fluor.** — Le fluor dans les vins, 224.
- Fluoranes halogénés.** — Productions de fluoranes halogénés, 28.
- Formaldéhyde.** — Solidification de la formaldéhyde, 113. — Comparaison des différentes méthodes de dosage de la formaldéhyde, 252.
- Formol.** — Préparation industrielle du formol, 251.
- Gaz de bois.** 350.
- Glycérine.** — Détermination directe de la glycérine, 198. — Extraction de la glycérine des liquides industriels glycéreux, 93, 180. — Procédé de nitration de la glycérine, 257. — Récupération et distillation de la glycérine, 199.

- Gommes.** — Procédé de dissolution des gommes dures et demi-dures, 63. — Gomme arabique, 351.
- Graisses.** — Détermination de l'eau et de l'acidité des graisses consistantes, 49. — Fabrication des graisses contenant de l'iode, 353. — Epuration des graisses, etc., 357.
- Gutta-percha.** — La gutta-percha, 160.
- Hélices.** — Les hélices transporteuses Gandillon et les anciennes vis d'Archimède, 46.
- Huile.** — Fabrication de l'huile et de l'engrais de poisson dans l'île de Sakhaline, 141. — Quelques procédés nouveaux pour l'essai des huiles, 186. — Combinaisons d'huiles et de graisses sulfonées, 63. — Recherche de l'huile soufflée, 350.
- Huile de coton.** — L'huile de coton et la réaction de Halphen, 169. — Modification de la réaction de Halphen pour la recherche de l'huile de coton, 226, 283. — Raffinage de l'huile de coton, 83.
- Huiles essentielles.** — Revue des travaux récents sur les huiles essentielles, 187, 269, 309, 344.
- Huiles de goudron.** — Emploi des huiles de goudron pour le chauffage, 168.
- Huile de lin.** — L'action du froid sur l'huile de lin, 170. — Blanchiment de l'huile de lin pour la fabrication des vernis, 197.
- Huiles minérales.** — Nouveau procédé de raffinage des huiles minérales, 113.
- Huile de noyaux.** — L'huile de noyaux d'olive dans l'huile d'olive, 116.
- Huiles d'olives.** — Sur la caractérisation des huiles d'olives, 309.
- Huile de palme.** — Recherche de l'huile de palme, 196.
- Huile de ricin.** — Procédé de préparation d'un dérivé de l'huile de ricin, 231.
- Hydrate d'aluminium.** — Sur une nouvelle modification isomérique de l'hydrate d'aluminium, 195.
- Hydrates de baryte.** — Procédé chimique de fabrication des hydrates de baryte, 55.
- Hydrates de carbone nitrés.** — Hydrates de carbone nitrés et leur procédé de fabrication, 58.
- Hydrocarbures sulfurés.** — Procédé d'obtention d'hydrocarbures sulfurés, 236.
- Hydrogène liquide.** — Hydrogène liquide pour la soudure du plomb, 249.
- Idanthrène.** — Procédé perfectionné pour l'impression de l'idanthrène, 178.
- Imperméabilisation.** — L'imperméabilisation des tissus, 33, 72.
- Indigo.** — Préparation de l'indigo, 32.
- Indigo blanc.** — Production d'indigo blanc, 179.
- Indophénols.** — Fabrication d'indophénols, 100.
- Iode.** — Réactions se manifestant dans la détermination de l'indice d'iode, 169.
- Lait de femme.** — Sur la teneur en fer du lait de femme, 225, 254.
- Lampes de mineurs.** — Essai des huiles pour lampes de mineurs de sûreté, 169.
- Laques nouvelles.** — Préparation de laques nouvelles, 30.
- Laques.** — Procédé pour la fabrication de laques ou vernis, 329. — Procédé pour la préparation de laques, 211. — Production de laques, 118, 227.
- Leucite.** — Procédé pour la désintégration de la leucite, 258. — Traitement industriel de la leucite, 264.
- Levure.** — Fabrication d'une levure au moyen d'un moût, 233.
- Liège.** — Le liège aggloméré dans la construction, 314. — Procédé de fabrication d'agglomérés de liège, 234.
- Liquides glycéreux.** — Traitement des liquides glycéreux, 54.
- Lubrifiants.** — Détermination du point de congélation des lubrifiants, 225, 283.
- Lumière bleue.** — Emploi de la lumière bleue comme anesthésique, 314.
- Machine centrifuge.** — Machine centrifuge pour l'extraction des graisses, 150.
- Magnalium et alliages,** 348.
- Manchons à incandescence.** — Théorie des manchons à incandescence, 116.
- Margarine.** — Le dénaturant officiel de la margarine, 216. — Margarine de la graisse de noix de coco, 116.
- Matières colorantes.** — Procédé pour la production d'un colorant bleu foncé, 57. — Production de colorants monoazoïques, 56. — Production d'un colorant noir pour coton, 53. — Préparation de colorants verts au soufre, 51. — Production de colorants de la série de l'anthracène, 30. — Production d'un colorant rouge monoazoïque, 180. — Les couleurs laquées, 157.
- Matières inflammables.** — Procédé de fabrication de matières inflammables, 237.
- Matières tannantes.** — Densité et composition de jus d'égale force tannante de diverses matières tannantes et extraits, 14.
- Mazout.** — Peut-on préjuger d'après la qualité d'un mazout de la qualité et du rendement en huiles de graissage, 79.
- Mercerisage.** — Le mercerisage de la laine, 305.
- Métaux.** — Méthode rapide pour la détermination des métaux du groupe de l'arsénie, 246. — La production mondiale des métaux, 38, 110.
- Minerais d'étain.** — Essai des minerais d'étain, 144.
- Minerais de phosphates.** — Procédé de traitement des minerais de phosphates de chaux, 211.
- Monochlorhydrate.** — Procédé de purification du monochlorhydrate, 173.
- Moutarde.** — Coloration artificielle de la moutarde, 50.
- Naciline,** 353.

- Naftalan.** — Sur le Naftalan, 315.
- Naphtaline camphrée.** — Essai de la naphtaline camphrée du commerce, 169.
- Naphte.** — Etude optique, 331.
- Nickel.** — Séparation du cobalt, 354.
- Nitrate de glycérine.** — Procédé de fabrication de nitrate de glycérine, 174.
- Nitrates purs.** — Procédé pour la préparation de nitrates purs, 232.
- Nitrites alcalins et leur préparation,** 333.
- Oléine.** — Procédé d'extraction de l'oléine et de la stéarine des acides gras, 287.
- Or (L').** — L'Or dans la Mayenne, 69.
- Outremer.** — Perfectionnements dans la fabrication de l'outremer, 14.
- Oxydation.** — Oxydation de groupes méthyliques dans les hydrocarbures aromatiques, 117.
- Oxyde ferreux.** — Recherche qualitative de l'oxyde ferreux en présence de l'oxyde ferrique, 115.
- Oxydes de plomb.** — Procédé de fabrication des oxydes de plomb pulvérulents, 299.
- Oxyde de zinc.** — Fabrication de l'oxyde de zinc, 119.
- Oxygène.** — Procédé pour obtenir de l'oxygène, 330. — Recherche de l'oxygène dans les graisses oxydées, 48.
- Ozoneur.** — Ozoneur, 22.
- Papiers.** — Analyse qualitative des matières servant à la charge des papiers, 143.
- Papiers de fantaisie.** — Fabrication des papiers de fantaisie, 40.
- Pâte de bois.** — Préparation électro-chimique de la pâte de bois, 197.
- Pâte à papier.** — Blanchiment électrolytique de la pâte à papier, 16.
- Perborates alcalins.** — Les perborates alcalins et leurs réactions, 114.
- Perchlorates.** — Nouvelle méthode d'analyse des perchlorates, 198.
- Persulfates.** — Procédé de préparation des persulfates, 237.
- Pétrole.** — Détermination des impuretés dans le pétrole brut de Boryslaw, 81. — Procédé de rectification de pétroles et substances analogues, 293. — Emulsion par saponification, 354.
- Phénylylcyinates.** — Production de phénylylcyinates, 263.
- Phosphates.** — Recherche des phosphates naturels dans les scories de déphosphoration, 220.
- Phosphore.** — Fabrication, 351. — Traitement du phosphore jaune, 356.
- Plomb.** — Dosage du plomb et de l'antimoine sous forme de sulfures, 79.
- Plumes.** — Le lavage des plumes et l'apprêt précédant la teinture, 48.
- Poivre.** — Présumé succédané du poivre, 141.
- Poix.** — Fabrication de poix avec des huiles lourdes de goudron, 125.
- Produit imperméable.** — Produit imperméable, incombustible, isolant et inattaquable par les acides, 172.
- Quinizarine.** — Procédé pour la fabrication de la quinizarine, 210.
- Radiocondenseur.** — Radiocondenseur à benzine, 209.
- Réactif.** — Modification du réactif de Frémy, 284.
- Réactions.** — Les réactions se produisant lors de la détermination de l'indice d'iode, 84.
- Résidus de laques.** — Procédé pour séparer et récupérer les résidus de laques, 329.
- Résines.** — Appareil à distiller la gomme et les produits résineux, 227. — Détermination de la résine dans la gomme laque, 313. — Détermination de la résine dans les savons, 253. — Sur la recherche des résines et des huiles de poisson, 170. — Laboratoire de chimie résinière, 337.
- Révélateurs au diamidophénol.** — Sur l'altération des révélateurs au diamidophénol et leur conservation, 252.
- Revêtements réfractaires.** — Revêtements réfractaires en carborundum, 231.
- Saccharine.** — Méthode nouvelle pour la recherche de la saccharine, 169. — Nouvelle méthode pour la détermination qualitative de la saccharine, 80. — Recherche de la saccharine dans les denrées alimentaires, 279.
- Salicylacétate de méthylène.** — Salicylacétate de méthylène et procédé pour sa préparation, 231.
- Sapindus utilis.** — Composition des fruits du sapindus utilis, 43.
- Saponification.** — Résultats industriels obtenus avec la saponification par fermentation, 16.
- Savon.** — Procédé et appareil pour le moulage rapide du savon, 153. — Savon pour l'armée russe, 225, 254.
- Savon de résine.** — Fabrication de savon de résine dur, 29.
- Sel.** — Industrie du sel dans le Kansas, 141.
- Sels ferreux.** — Titrage, 349.
- Sels manganiques.** — Préparation de solutions stables de sels manganiques, 52.
- Soie artificielle.** — Fabrication de la soie artificielle ininflammable et inexplosible, 88, 89. — Moyen de reconnaître la soie artificielle dans les tissus de soie, 84. — La soie artificielle, 343.
- Solutions non aqueuses.** — Contributions à l'étude des solutions non aqueuses, 278.
- Soude.** — Nouveau procédé de préparation de la soude, 174.
- Soufre.** — Dosage du soufre dans le gaz d'éclairage, 115. — Procédé et appareil pour l'extraction du soufre et des cyanures, 148.
- Soufre en fleur.** — Soufre en fleur et soufre sublimé, 81.

Substance grasse. — Détermination de la substance grasse dans le beurre, 84. — Détermination de la substance grasse dans les huiles pour rouge ture, 144.

Sulfates de baryte. — Blanchiment des sulfates de baryte, 225, 254.

Sulfates alcalino-terreux. — Sulfates alcalino-terreux et alcalins en sulfures, 60.

Sulfure de zinc. — Procédé pour fabriquer simultanément du sulfure de zinc et des hydrates alcalins, 321.

Tannage. — Tannage américain du poulain, 13. — Tannage végétal rapide, 125.

Tannage électrique. — Procédé de tannage électrique, 256.

Tannage rapide. — Procédé de tannage rapide, 301. — Tannage rapide imitant le cuir à la fosse, 296.

Tannage des veaux. — Système américain du tannage des veaux pour vernir, 48.

Tannerie. — Application nouvelle en tannerie des sels de protoxyde de chrome, 320.

Tannin. — De l'emploi du tannin pour le dosage de l'alumine, 83. — Nouvelle méthode de dosage du tannin, 315. — Nouvelle méthode pour l'analyse du tannin, 49.

Tanin. — Système d'extraction du tanin à froid et à basse pression, 95.

Teinture. — Procédé de teinture et d'imprégnation des bois, 172.

Teinture des cuirs. — Teinture des cuirs au chrome, 284.

Térébenthine. — Perfectionnements dans la préparation des succédanés de la térébenthine, 328.

Thé noir. — Analyse de thé noir, 115.

Thorium. — Thorium, Carolinium, Berzelium, 16.

Tuiles. — Composition pour faire adhérer les tuiles, briques, carrelages, etc., sur les murs, 314.

Urées cycliques. — Procédé de production des urées cycliques, 178.

Vernis. — Essais des vernis d'huile de lin, 82. — Revue de l'industrie des vernis en 1904, 5. — Vernis pour métaux, 351. — Vernis mats durs, 354.

Vinaigre de vin. — Essai du vinaigre de vin, 115.

Viscosité des huiles. — Nouvelle méthode pour la détermination de la viscosité des huiles minérales, 166.

Xanthate de cellulose. — Emploi du xanthate de cellulose, 259.

Zinc Kaluin. — Le zinc Kaluin, 48.

FIN DE L'ANNÉE 1905