

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

Rédacteur en Chef : **FERDINAND JEAN**

N° 122.

TOME XI.

FÉVRIER 1900

## LA RÉSINE EMPLOYÉE COMME CORPS GRAS

Dans la fabrication du savon.

On ne connaît pas encore bien la valeur de la résine « colophane ou arcanson », appliquée à la fabrication du savon.

Les résinates de potasse ou de soude dissous dans l'eau donnant une mousse abondante, on en a conclu qu'on pouvait introduire une certaine proportion de résine dans le savon.

Des auteurs prétendent que les savons à la résine sont préférables pour le foulage des draps.

A notre avis, nous considérons l'emploi de la colophane dans la fabrication du savon comme une fraude très préjudiciable ; si les résines forment avec les bases des sels qui portent le nom de « résinates », c'est improprement que ces résinates sont nommés savons de résine. Ces prétendus savons moussent, il est vrai, dans l'eau, comme les savons formés par les corps gras, mais ils ne sont pas précipités ou séparés par le sel marin comme les savons ordinaires.

Les industriels ne sont pas partisans des savons résineux ; nous devons reconnaître que quelques rares foulonniers prétendent que cette substance est favorable à leurs opérations. D'autres, les plus nom-

breux, les fabricants de draps qui ont des moulins à foulon, ne veulent pas entendre parler des savons à la résine. Ils assurent que cette qualité de savons, si elle aide au foulage (par le principe poisseux de la résine qui colle les fils entre eux), est très nuisible aux apprêts et autres préparations qu'ont à recevoir les étoffes de laine après le feutrage.

Les laveurs et peigneurs de laines affirment généralement que les laines lavées avec du savon résineux ne dégorgent pas bien, dégagent, quand elles sont séchées, une poussière impalpable, dont il est fort difficile de se débarrasser, et que ces inconvénients ne se produisent pas lorsque le dégraissage et le lavage ont été opérés avec des savons purs.

En Amérique, mais principalement en Angleterre, la colophane est employée dans les savons à base de graisse animale pour masquer l'odeur « sui generis » des acides gras. Quand la dose est un peu forte en résine, on ajoute au savon une certaine quantité de sulfate de soude cristallisé ou pulvérisé, que l'on fait fondre dans l'eau et que l'on mêle au savon suffisamment évaporé. On peut également remplacer le sulfate de soude par du carbonate que l'on introduit dans la pâte par le même procédé, pour lui donner plus de consistance.

Mais cette fraude, quelle que soit l'intimité du mélange, est toujours apparente. Elle est surtout

signalée par des petits points blancs formés par le sulfate ou le carbonate de soude qui ne se mélangent que très imparfaitement au savon.

Les résines se dissolvent très bien dans les huiles fixes, et cette propriété — lorsqu'elles sont mélangées à faible dose — dissimule leur présence.

Les résines se dissolvent aussi dans les alcalis, mais elles n'agissent que comme acides faibles.

Mélangées aux corps gras, les savons qu'elles forment ne sont pas précipités par le chlorure de sodium ; ils ne peuvent donc être fabriqués que par « empâtage » et évaporation, et non pas « sur sive », comme les savons purs.

Les savons de résines décomposés par l'acide sulfurique, donnent des acides résineux qui, dissous dans l'alcool, sont précipités par l'eau, qu'ils rendent laiteuse, et ne viennent pas, comme les acides gras, se réunir à la surface du liquide.

Ce phénomène autorise à croire que les résines dans les savons ne produisent aucun effet détersif et ne sont là que pour être vendues au prix du savon ; et il est certain que si les résines avaient un prix élevé, on ne les emploierait pas à frauder les huiles, ni à altérer la qualité du savon.

Le mélange des corps gras et résineux saponifiés produit des effets particuliers :

Les savons de soude ou de potasse contenant des substances résineuses sont toujours plus ou moins poisseux et gluants : c'est à ce défaut que les fabricants de draps attribuent la raideur, le collage aux apprêts, les inégalités de teintes et le luisant gras de ceux de leurs produits qui ont été foulés avec des savons résineux.

La résine introduite à certaine dose dans les savons, leur communique son odeur, qui est caractéristique, et pour la masquer on emploie l'essence d'aspic ou de mirbane.

Etant donné deux savons fabriqués avec les mêmes corps gras, mais dont l'un contiendra une faible dose de résine, le savon contenant la colophane aura toujours une couleur plus brune que celui qui n'en contient pas.

La résine dans son état naturel colore les savons en jaune terne ou en brun jaunâtre.

Les substances résineuses produisent toujours des savons plus mous que ceux fabriqués avec tout autre corps gras.

Le savon résineux n'a vraiment qu'un intérêt : pour être employé à l'eau de mer ; à cet usage, c'est le seul qui donne de bons résultats.

En un mot, les résinates ne sauraient avoir la

moindre action détersive. Leur mélange aux savons, généralement inutile, est souvent nuisible et toujours préjudiciable.

En France, comme partout, on veut du bon marché quand même, et l'on oublie trop souvent que le bon marché est en raison inverse de la qualité.

S'il est certaines marchandises qu'il faut mettre par leur bas prix à la portée des consommateurs, le savon ne doit pas être de ce nombre.

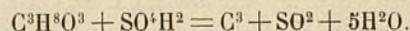
CHARLES BARON.

## DOSAGE DE LA GLYCÉRINE

Dans les corps gras et dans les savons.

M. Laborde, préparateur à la station agronomique de Bordeaux, a fait connaître récemment un procédé de dosage de la glycérine dans les liquides fermentés, basé sur l'action qu'exerce à chaud l'acide sulfurique concentré sur la glycérine.

M. Laborde a reconnu que la glycérine chauffée vers 200° C avec de l'acide sulfurique concentré produit une quantité de charbon dont on peut déduire exactement la quantité de glycérine correspondante. La réaction est représentée par l'équation suivante :



Ce procédé, très exact, d'une exécution simple et rapide, constitue un progrès important en chimie analytique, car, jusqu'à ces derniers temps, les procédés indiqués pour le dosage de la glycérine laissaient beaucoup à désirer. Les études que M. Laborde a faites pour établir l'exactitude de son procédé appliqué à l'analyse des boissons fermentées l'ont conduit à reconnaître que le rapport alcool-glycérine est très variable dans les vins rouges et qu'il pourrait difficilement servir à caractériser un vin naturel, puisque les limites de ses variations peuvent aller de 10 à 16, dépassant ainsi de beaucoup le chiffre 14 indiqué par M. Gautier comme un minimum. Il a reconnu en outre de très grandes variations du rapport alcool glycérine parmi les liquides de natures différentes et aussi parmi les différents échantillons des liquides de même nature.

Le procédé de M. Laborde a donc permis d'élucider un point très intéressant de la chimie des boissons fermentées, en démontrant que le rapport alcool-glycérine est loin d'avoir la valeur qu'on lui

attribuait dans les analyses de vin et autres liquides fermentés.

Nous avons cherché à tirer parti du procédé de M. Laborde en l'appropriant au dosage de la glycérine dans les corps gras et dans les savons. Les résultats que nous avons obtenus ayant été très satisfaisants, nous croyons être utile en faisant connaître le procédé que nous avons employé.

Pour le dosage de la glycérine dans le savon mou ou dans les savons d'empâtage, on dissout 10 gr. du savon dans de l'eau chaude, et l'on précipite la solution savonneuse par une solution concentrée de sulfate de zinc que l'on ajoute avec précaution jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On filtre pour séparer le savon du zinc insoluble, que l'on lave avec de l'eau chaude. Le liquide filtré et les eaux de lavage sont alors additionnés de 10 gouttes d'acide sulfurique et évaporées dans un ballon sur un bain de sable. M. Laborde a reconnu qu'en liqueur acide la glycérine est entièrement retenue à la température de l'ébullition de l'eau, d'où la nécessité d'aciduler le liquide à concentrer. Lorsqu'il ne reste plus que 2 à 3 cc. de liquide dans le ballon, on procède au dosage de la glycérine conformément au procédé de M. Laborde; à cet effet, on ajoute dans le ballon 5 à 6 cc. d'acide sulfurique concentré, on ferme avec un bouchon de caoutchouc portant un tube effilé et ouvert de 50 c. de hauteur et on chauffe sur le bain de sable de façon à élever la température vers 150°C.

La matière noireit, dégage des vapeurs blanches d'eau et d'acide sulfureux, et la température monte vers 200° et s'y maintient à peu près, en raison de l'eau condensée dans le tube, qui retombe dans le ballon.

Lorsque la matière charbonnée forme des grumeaux nageant dans l'acide, on retire du feu, on laisse refroidir puis on ajoute dans le ballon 5 cc. d'acide chlorhydrique dilué de moitié et l'on chauffe de nouveau au bain de sable jusqu'à réapparition des vapeurs blanches. On laisse refroidir et on verse dans le ballon environ 100 cc. d'eau, on porte à l'ébullition et l'on filtre sur un filtre plat pour recueillir le charbon qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à cessation d'acidité.

On perce le filtre et avec un jet d'eau chaude on fait tomber le charbon dans une capsule de platine tarée, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et l'on évapore l'excès d'eau à l'étuve ou au bain de sable. Le résidu sec est alors chauffé au-dessous du rouge, pour chasser les traces de sulfate d'ammo-

que qu'il pourrait retenir, puis pesé. Le poids de charbon obtenu multiplié par 2,56 donne le poids de glycérine correspondant.

Pour doser la glycérine dans une huile, suif ou matière grasse, on en saponifie 10 gr. par la soude, et l'alcool, le savon sec est repris par l'eau et l'on effectue le dosage de la glycérine en suivant la marche indiquée pour la glycérine dans un savon.

FERDINAND JEAN.

## DOSAGE DU TANIN ET DE L'ACIDE GALLIQUE

MÉTHODE FERDINAND JEAN

### Principes.

Si dans une solution diluée de tanin ou d'acide gallique, rendue alcaline par du bicarbonate de soude, on verse goutte à goutte une solution d'iode iodurée, l'iode forme immédiatement avec l'acide astringent un composé soluble coloré en rouge groseille qui n'a plus la propriété de colorer l'amidon en bleu, ce que l'on constate en portant une goutte de la solution sur un papier enduit d'amidon en poudre.

Tous les tanins, tous les acides astringents, comme l'acide gallique se comportent à l'égard de la solution d'iode, en milieu alcalin comme l'acide tannogallique, seulement l'acide gallique absorbe un peu plus d'iode que le tanin.

La solution d'iode permet de titrer les acides astringents contenus dans les écorces, bois, feuilles, extraits, etc., etc., en prenant pour terme de comparaison, pour les tanins précipitables par la gélatine, l'acide *tannogallique*, et pour les acides astringents, non précipitables, par la gélatine, l'acide *gallique*.

### Réactifs.

Les réactifs nécessaires pour effectuer les titrages de tanin et d'acide gallique sont : une solution d'iode titrée par rapport à 0 gr. 01 de tanin et à 0 gr. 01 d'acide gallique; une solution de bicarbonate de soude saturée à froid; une solution d'albumine d'œuf à 2 0/0; du chlorure de sodium en poudre; de l'amidon en poudre; du tanin pur et de l'acide gallique cristallisé, séchés à 100° C.

### Ustensiles.

Les appareils nécessaires sont : un gobelet de verre un peu épais de 6 c. de diamètre et de 8 c. de hau-

teur, portant un trait de jauge au volume 50 cc ; une burette Gay-Lussac divisée en 1/10 ; des feuilles de papier buvard blanc.

#### Titration de la solution d'iode par rapport au tanin

Dans un petit mortier en verre on broie 2,7 d'iode avec 5 à 6 grammes d'iodure de potassium et un peu d'eau et l'on étend d'eau distillée de façon à obtenir un titre de solution.

Remplir la burette graduée avec la solution d'iode. Plier en deux un quart de feuille de papier buvard blanc et frotter une des faces de la feuille avec de l'amidon en poudre fine, de façon à enduire toute la surface d'une légère couche d'amidon, dont on fait tomber l'excès en secouant le papier et en lissant ensuite la couche avec le doigt.

Introduire dans le gobelet de verre, dans lequel on a mis une baguette de verre servant d'agitateur, 10 cc. d'une solution de tanin pur à 0,4 0/0, puis 5 cc. de la solution saturée de bicarbonate de soude.

Verser alors dans le mélange la solution d'iode, goutte à goutte, régulièrement tout en agitant circulairement le mélange avec la baguette de verre. Quand on a versé ainsi environ 9 cc. d'iode on commence à faire des touches sur le papier amidonné ; à cet effet, on tourne la baguette deux fois dans le liquide et en la sortant on la fait toucher la paroi du gobelet, pour enlever l'excès du liquide, puis on porte l'extrémité de la baguette près de la surface du papier amidonné, de façon à ce que la goutte qui reste touche seule le papier.

Le point d'arrêt du titrage est indiqué par la formation d'une tache grise laissant un cercle bleu sur le papier amidonné. Dès qu'on observe cette tache, on ajoute de l'eau distillée dans le gobelet de verre, jusqu'au trait de jauge et on fait une touche sur le papier amidonné ; la tache ne doit pas se manifester, *si l'on n'a pas dépassé le point de saturation* ; on verse alors d'un seul coup 5 à 6 gouttes de solution d'iode, on fait une nouvelle touche et on continue de verser la solution d'iode jusqu'à ce qu'une dernière touche produise un cercle bleu sur le papier amidonné, ce qui indique le point final du titrage.

Les touches doivent être absorbées rapidement par le papier amidonné et l'on s'arrête dès la première apparition d'un cercle nettement bleu, disparaissant assez rapidement.

Si pour 10 cc. de la solution de tanin, on a employé de 10 cc. à 10 cc. 5 de solution d'iode, la dilution est convenable et l'on procède à l'établissement du titre définitif de la solution d'iode, en recommen-

çant le titrage sur 10 cc. de la solution de tanin. Dans le cas contraire, on ajusterait la solution d'iode en le diluant, ou en la renforçant, de façon à ce qu'elle soit à peu près équivalente en volume à la solution de tanin servant à établir le titre.

Il est indispensable de s'attacher à opérer les titrages dans des conditions identiques et autant que possible dans le même temps. Il ne faudrait pas par exemple verser d'un seul coup plusieurs cc. de solution d'iode, ni interrompre l'opération. La solution d'iode doit être ajoutée régulièrement, par gouttes, successives, c'est pourquoi nous préférons employer une burette de Gay-Lussac.

On a le procédé en mains lorsque les titrages effectués sur 10 cc. de solution de tanin concordent à un dixième près.

#### Titration de la solution d'iode par rapport à l'acide gallique.

On détermine le titre de la solution d'iode, par rapport à l'acide gallique, en opérant comme pour le tanin ; mais sur 10 cc. de la solution à 0,4 0/0 d'acide gallique. Avec l'acide gallique, il faut environ 3 cc. de plus de solution d'iode que pour le tanin.

#### Correction

Les titres obtenus doivent subir une correction, pour tenir compte du volume de solution d'iode qu'il faut employer pour 5 cc. de solution de bicarbonate de soude, dans un volume de 50 cc. d'eau distillée, avant d'obtenir sur le papier amidonné la tache bleue.

Pour établir cette correction, on ajoute dans le gobelet de verre, 5 cc. de la solution de bicarbonate de soude, puis de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on verse alors la solution d'iode, jusqu'à ce qu'on obtienne une touche laissant un cercle bleu sur le papier enduit d'amidon. La correction est ordinairement de 0,4 (si 10 cc. de solution d'iode correspondent à 10 cc. de la solution de tanin) ; on retranche cette correction des titres afférents au tanin et à l'acide gallique, et on en tient compte lors du titrage des diverses matières astringentes.

#### Solution d'albumine.

La solution d'albumine sert pour la séparation du tanin de l'acide gallique. On la prépare en broyant 2 gr. d'albumine d'œuf sèche, avec une quantité de glycérine blanche à 28/30<sup>0</sup> Baumé, suffisante pour former une bouillie épaisse, on laisse en contact en-

viron 1/2 heure puis on délaie dans de l'eau distillée tiède, avec la quantité d'eau nécessaire pour faire un litre de solution d'albumine.

Pour conserver cette solution à l'abri des altérations, on introduit dans le flacon quelques fragments de camphre et on ferme le flacon avec un tampon d'ouate imprégné de quelques gouttes de formol.

Les solutions tanniques et galliques à 0,1 0/0 nécessaires pour le titrage de la solution d'iode sont conservées par le même moyen.

#### Préparation des échantillons pour l'analyse.

Les solutions à titrer doivent renfermer environ 0,1 0/0 d'acides astringents. Pour les écorces de chêne, par exemple, la prise d'essai est d'un gramme, pour les extraits à 20° on fait une solution à 0,5 0/0 d'extrait.

Pour épuiser les matières tannifères solides, telles que de bois écorces feuilles, etc., de leurs matières astringentes, on introduit la prise d'essai, réduite en poudre fine dans un ballon à fond plat de 100 cc., on ajoute environ 15 cc. d'eau distillée et on chauffe pendant une demi-heure au bain de sable ou sur un carton d'amiante, vers 50° C., puis on décante avec précaution le liquide clair dans un ballon jaugé à 100 cc.; on ajoute dans le ballon de l'eau distillée en quantité plus que suffisante pour baigner la prise d'essai et on porte à l'ébullition pendant 10 minutes, en remplaçant au besoin l'eau évaporée par de l'eau distillée chaude, on retire le ballon du feu et quand les matières solides se sont déposées, on décante la solution dans le ballon jaugé. On continue l'épuisement par des ébullitions et des décantations successives jusqu'à ce qu'on obtienne près de 100 cc. de solution. Si l'opération est bien conduite, les derniers liquides décantés doivent être incolores; le volume de liquide décanté après chaque temps d'ébullition doit être de 8 à 10 cc.

On fait refroidir à 15° C. le ballon contenant le produit de l'épuisement et on complète le volume à 100 cc., avec de l'eau distillée, on agite et on laisse reposer.

Pour les extraits liquides, on fait la pesée de la prise d'essai dans une petite capsule de porcelaine tarée et on la fait passer dans un ballon jaugé de 250 ou 500 cc., par un jet d'eau distillée chaude; on agite bien et lorsque la solution est claire, on remplit à peu près le ballon jauge avec de l'eau distillée, on fait refroidir à 15° C. et on complète au trait de jauge avec de l'eau et on rend la solution homogène par agitation.

#### Titration de la solution astringente.

On pipette 10 cc. de la solution que l'on fait couler dans le gobelet de verre, dans lequel on ajoute 5 cc. de la solution de bicarbonate de soude et on procède au titrage avec la solution d'iode titrée, en opérant exactement comme il a été dit pour l'établissement du titre de la solution d'iode.

(La burette doit être remplie avec la solution d'iode avant d'ajouter le bicarbonate de soude dans la solution à titrer.)

Ce premier titrage est approximatif, il montre si la solution astringente à titrer a le degré de dilution voulue, c'est-à-dire si le volume de solution d'iode nécessaire pour l'obtention de la touche bleu sur le papier amidonné se rapproche du titre de la solution d'iode soit 10 cc.

Si la solution astringente exigeait plus de 11 cc. par exemple, de solution d'iode on ferait le titrage définitif en opérant sur 8 ou 9 cc. de la solution à titrer; si au contraire elle était trop faible, on emploierait 12, 13 cc.

Le titrage ne demande que quelques minutes, il sera bon jusqu'à ce qu'on ait bien le procédé en mains, de recommencer le titrage pour s'assurer de la concordance des résultats.

Le volume de solution d'iode employé pour ce premier titre correspond à la totalité des acides astringents (Tanin et acide gallique).

*Observation.* — Avec un peu d'habitude on arrive à apprécier le moment où l'on peut commencer à faire les touches sur le papier amidonné, par la diminution de l'intensité colorante qui se manifeste dans la solution dès que les acides astringents sont saturés, avant d'ajouter l'eau nécessaire pour compléter le volume au trait de jauge.

#### Séparation du tanin; titrage de l'acide gallique

Dans un ballon jaugé à 100 cc. on introduit 50 cc. de la solution astringente, on ajoute 15 cc. de la solution d'albumine, 20 gr. de sel blanc en poudre (chlorure de sodium), on remue et on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On agite fortement pour faciliter la dissolution du sel, puis on filtre sur un petit filtre à plis. On rejette les premiers cc. filtrés, puis on mesure avec une pipette un volume de filtratum double de celui qui a été employé lors du premier titrage afférent à la totalité des acides astringents, puisque la solution a été diluée de moitié pour la précipitation par l'albumine.

La prise d'essai est passée dans une petite capsule

de porcelaine, on ajoute une goutte d'acide acétique et on porte à l'ébullition pour coaguler l'excès d'albumine, on filtre sur un petit filtre plissé, on recueille le liquide filtré et les eaux de lavage (formant environ 30/35 cc. dans le gobelet de verre). Lorsque le liquide est froid on y verse 5 cc. de la solution de bi-carbonate de soude et on procède au titrage avec la solution d'iode. Ce *second titre est afférent à l'acide gallique*.

#### Correction relative à l'albumine

La correction à faire subir au titre obtenu après la séparation par l'albumine n'est pas la même que celle établie pour le premier titre afférent aux acides astringents titaux.

On en détermine la valeur une fois pour toutes ; à cet effet, on met aussi 15 cc. de solution d'albumine, 20 gr. de chlorure de sodium et on fait 100 cc. avec de l'eau distillée. 20 cc. de cette solution sont coagulés par la chaleur et filtrés. On recueille le liquide filtré et les eaux de lavage dans le gobelet de verre, on ajoute 5 cc. de la solution de bi carbonate de soude, de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de gobelet et on verse la solution d'iode goutte à goutte jusqu'à production d'une touche bleue sur le papier enduit d'amidon. Cette correction est ordinairement de 0 cc. 7.

#### Calculs

En retranchant du volume du solution d'iode afférent aux acides astringents donné par le premier titrage, le volume d'iode employé après le traitement par l'albumine, par le second titrage afférent à l'acide gallique, on a par différence, le volume de solution d'iode correspondant au tanin seul.

Connaissant le titre de la solution d'iode par rapport à 0,01 de tanin et à 0,01 d'acide gallique il devient facile de calculer la teneur de la matière tannifère analysée en tanin et en acide gallique.

#### Exemple pour le calcul dans la teneur en tanin et acide gallique

Titres corrigés de la solution d'iode :

9 cc. 8 — 0 cc. 4 = 9 cc. 4 = 0 gr. 01 tanin  
14 cc. 6 — 0 cc. 4 = 14 cc. 2 = 0 gr. 01 acide gallique

Extrait de sapin : Solution à 1 0/0.

Titrage approximatif = + 15 cc. solution d'iode pour 10 cc. de la solution tannifère.

La solution étant trop forte, on fait le titrage définitif sur 7 cc. de la solution et on trouve pour le premier titre 11 cc. 4 de solution d'iode afférents au tanin et à l'acide gallique.

Le titrage de l'acide gallique après séparation du tanin par l'albumine a demandé 1 cc. 5 d'iode (correction 0 cc. 7).

On a donc :

1<sup>er</sup> titre corrigé :

$$(11,4 - 0,4) = 11 \text{ cc.} = \text{tanin et acide gallique}$$

2<sup>e</sup> titre corrigé :

$$(1,5 - 0,7) = 0 \text{ cc. 8} = \text{acide gallique}$$

$$\text{Différence} = 10 \text{ cc. 2} = \text{tanin}$$

Calcul du tanin : 9.4 : 0,01 : : 10.2 : x = 0,01085  
tanin dans 7 cc. de la solution d'extrait à 1 0/0, soit 0/0 d'extrait 15.5 0/0.

Calcul de l'acide gallique : 11.2 : 0,01 : : 0.8 : x = 0,0007 soit 1 0/0 d'acide gallique.

Observation. — Les matières tannifères contenant des matières amylacées solubles dans l'eau sont épuisées par l'alcool.

Avant de procéder au titrage d'un extrait, il conviendra de s'assurer qu'il ne contient point de sulfites. En présence de sulfites la prise d'essai est dissoute dans l'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on y verse une solution d'iode jusqu'à obtention d'une tache bleue sur papier amidonné (en solution acide les acides astringents ne se combinent pas à l'iode), on neutralise ensuite la solution par du bi-carbonate de soude et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge le volume de la solution à titrer sur tanin et acide gallique.

## LES PIGMENTS DES LAQUES

Les laques, que les artistes et les peintres emploient depuis fort longtemps, contiennent une classe spéciale de pigments.

D'abord, elles ont été préparées à l'aide de quelques matières colorantes naturelles, appartenant au règne végétal ou animal, telles que la garance, la cochenille, le bois jaune, etc. ; ensuite, elles ont été remplacées, dans la fabrication des laques, par des couleurs tirées du goudron de houille, qui ont généralement une teinte plus brillante, presque transparente : elles sont donc principalement destinées à la peinture et à l'enluminure, de préférence aux autres pigments ; de plus, elles présentent des caractères de résistance remarquables. Toutes (excepté, peut-être le carmin de garance) passent avec plus ou moins de rapidité lorsqu'elles sont soumises à l'influence de la lumière ou de l'air. La plus pure, de

même que la plus brillante, est la laque carminée ; le rose aurore, qui en dérive, est un exemple de la souplesse de teinte et de la puissance de dégradation de cette laque.

Les laques naturelles sont employées en quantité relativement restreinte par les artistes qui font du dessin d'ornement ; le rose aurore et le rouge hollandais sont d'un usage beaucoup plus répandu ; mais, il n'y a pas de laque dont on se serve plus que le jaune de chrome.

L'introduction des pigments du goudron de houille dans l'industrie des laques a eu une influence considérable sur la diminution de la consommation des laques naturelles.

Les propriétés tinctoriales des matières colorantes organiques naturelles, telles que la cochenille, le bois jaune (*Morus tinctoria*), les baies de nerprun (l'expression *Persian-berry* signifie *baie de nerprun* ; c'est ce que l'on appelle communément, en France, *baie des teinturiers*, ou *baie d'Avignon* ; en somme, c'est le fruit du *Rhamnus infectoria*), le bois de campêche, etc., sont dues à l'adjonction de certains corps ; c'est ce que l'on appelle les principes colorants, avec lesquels on peut faire des couleurs ou des colorants. Les principes colorants, tels que l'acide carminique de la cochenille, le morin et l'acide morintannique du bois jaune, la bréziline et le bois de Brésil ont des propriétés faiblement acides ; ils ont surtout l'avantage de se combiner aux oxydes métalliques : soude, chaux, alumine, oxyde de chrome, etc., sous forme de matières colorantes insolubles ou de composés salins ; c'est ce que l'on appelle les bases des laques (*leucobases*).

Les laques sont surtout composées des principes colorants des matières naturelles (colorantes) en combinaison avec des bases organiques. Dans quelques cas, comme, par exemple, pour le carmin, la laque cramoisie et quelques autres, la laque est presque toujours pure ; dans quelques autres, comme pour la rose aurore, le rouge hollandais, etc., les laques sont précipitées par une base ou un dissolvant comme la chaux, la baryte qui donnent des produits à bon marché. C'est ainsi que les laques carminée et cramoisie sont préparées avec de la cochenille par précipitation dans une solution d'alumine ; le rouge hollandais par précipitation avec du bois jaune, du quercitron ; les baies nerprun au moyen d'une solution calcique ou barytique avec de l'alumine ; les laques jaunes, par précipitation du bois jaune avec de l'alumine, de l'étain, etc.

Depuis ces dernières années, les laques sont pré-

parées à l'aide des couleurs du goudron de houille, dont la composition ressemble, à certains égards, à celle des laques véritables : elles sont essentiellement formées par la combinaison d'un principe colorant avec une base, mais elles en diffèrent en ce que le principe colorant est dérivé du goudron de houille et qu'il y existe toujours une base ou un dissolvant.

Ces conditions concourent à un triple résultat :

1<sup>o</sup> Réduction du prix de revient ; 2<sup>o</sup> développement de la couleur propre de la laque ; 3<sup>e</sup> obtention d'une matière douée d'un pouvoir couvrant.

#### Laques rouges

Parmi les matières colorantes naturelles avec lesquelles on peut fabriquer des laques rouges, il n'est guère que la cochenille, la garance et le bois de Brésil dont on fasse usage pour les produits commerciaux. Avec la cochenille on obtient le carmin, le cramoisi, les laques écarlates et quelques autres. Le bois de Brésil sert à la fabrication du rose aurore et de quelques laques rouges à bon marché. La garance fournit les laques de garance.

#### Carmin

La méthode exacte, à l'aide de laquelle on obtient le pigment de la cochenille, est considérée comme un procédé secret ; il est douteux qu'il soit connu autrement que par quelques marchands de couleurs.

La description de certains procédés de préparation a été publiée de temps en temps ; mais, il s'y est glissé beaucoup d'erreurs et c'est sans doute avec intention.

Il y a plus de deux cents ans que le carmin est connu : en 1836, Homberg donnait le premier la recette de sa préparation, dont l'inventeur est probablement inconnu, bien que d'anciens écrits en rapportent l'honneur à un moine franciscain.

La nature chimique du carmin n'est encore connue que d'une façon très imparfaite ; les recherches les plus récentes faites sur le carmin et ses produits par de La Rue, Schutzenberger, Schaller Hlasiwetz concordent à différents égards, mais cependant diffèrent encore tellement entre elles qu'il est bien difficile d'en donner une explication naturelle.

La cochenille avec laquelle on fabrique le carmin, les laques ponceau, écarlate, Florentine et d'autres rouges, contient un principe colorant appelé *acide carminique* par de La Rue, qui dirigea l'un des premiers ses travaux sur la cochenille.

L'acide carménique peut être extrait de la cochenille par des moyens très connus. Il se présente sous la forme d'une poudre rouge soluble dans l'eau ; cette solution devient cramoisie. Ainsi que son nom l'indique, il possède des propriétés acides et se combine avec des bases telles que la soude, la chaux, l'alumine, l'étain, etc... sous forme de carminates : ceux des métaux alcalins sont solubles dans l'eau, à l'encontre de ceux de chaux, d'alumine, d'étain et d'autres métaux, qui sont insolubles et forment la base des laques si connues de cochenille.

Le carmin est une poudre d'une couleur écarlate, intense et chaude, dont la teinte varie assez souvent ; elle est soluble dans les acides minéraux forts ; elle l'est également dans les solutions d'ammoniaque, de potasse ou de soude caustiques, dans lesquelles se développe aussitôt une couleur cramoisie.

Si l'on verse de l'acide acétique dans ces solutions exposées à l'air, il se produit bientôt un dépôt de carmin qui est légèrement altéré. Quand on chauffe du carmin dans un creuset, il abandonne, après calcination, jusqu'à 12 ou 15 pour cent d'une cendre blanche, principalement composée d'alumine.

Comme le pigment du carmin peut se manifester dans l'eau ou dans l'huile, on s'en sert quelquefois pour glacer et raviver les couleurs. Mais, il manque de résistance ; au bout de quelques mois d'exposition à l'air, son brillant se détruit ; en l'espace d'un ou de deux ans, sa couleur disparaît complètement. Le carmin est fréquemment falsifié ; ces falsifications se reconnaissent par le traitement en solution ammoniacale, qui dissout la couleur pure et laisse précipiter les impuretés, sous forme de résidu insoluble.

Liebermann a donné l'analyse détaillée du carmin ordinaire de cochenille :

Humidité . . . . .	17
Matières azotées . . . . .	20
Cendres . . . . .	7
Matière colorante . . . . .	56
Résine . . . . .	traces

Les cendres contiennent :

Oxyde stannique = $\text{SnO}_2$ . . . . .	0,67
Alumine = $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	43,08
Protoxyde de calcium = $\text{CaO}$ . . . . .	44,85
Magnésie = $\text{MgO}$ . . . . .	1,02
Protoxyde de sodium = $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	3,23
Protoxyde de potassium = $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	3,56
Anhydride phosphorique = $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	3,20
	<u>99,61</u>

Lafat en a également donné une analyse complète :

	Naturel	Desséché
Eau . . . . .	15,50	»
Cendres . . . . .	6,87	8,14
Matières azotées . . . . .	23,26	27,60
Matière colorante . . . . .	54,37	64,26

Ces chiffres diffèrent déjà quelque peu de ceux trouvés par Liebermann.

Les cendres contiennent (toujours d'après Lafat) :

Oxyde cuivrique = $\text{CuO}$ . . . . .	0,35
Oxyde stannique = $\text{SnO}_2$ . . . . .	0,14
Alumine = $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	40,48
Sesquioxyde de fer = $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	trace
Protoxyde de calcium = $\text{CaO}$ . . . . .	44,20
Magnésie = $\text{MgO}$ . . . . .	0,61
Protoxyde de sodium = $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	5,40
Protoxyde de potassium = $\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	3,20
Anhydride phosphorique = $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	2,71
Silice = $\text{SiO}_2$ . . . . .	0,60
Anhydride carbonique = $\text{CO}_2$ . . . . .	2,34

Ces cendres contiennent de l'alumine et de la chaux dans la proportion de 1 d'alumine pour 2 de  $\text{CaO}$ .

Faudrait-il en conclure que les recettes publiées pour la préparation de la cochenille soient défectueuses à cause de l'omission des sels de chaux ? Pourtant, il est bien douteux que les insectes eux-mêmes aient pu fournir la chaux nécessaire à la production du carmin. Les autres constituants des cendres sont sans importance ; il est vraisemblable qu'ils proviennent des vases dans lesquels on fabrique le carmin et des impuretés du matériel en usage.

Ce que l'on remarque surtout d'après les analyses, c'est que le carmin est essentiellement formé d'une laque alumino-calciqne de cochenille, dans laquelle les bases et le principe colorant sont combinés en proportions égales, ou à peu de chose près.

La laque ponceau, la laque carminée, la laque Florentine, la laque écarlate, la laque pourpre, et quelques autres laques rouges, sont préparées avec de la cochenille en combinaison avec de l'alumine. La teinte varie suivant la proportion d'acide carménique et d'alumine, proportion qui influe autant sur les laques que sur le carmin lui-même. Les laques bien préparées se reconnaissent par leur finesse et leur puissance colorante ; elles sont aussi bien employées pour la peinture à l'eau que pour la peinture

à l'huile, principalement lorsqu'il s'agit de nuancer ou de glacer. Malheureusement, ces teintes ne sont pas résistantes ; elles palissent lorsqu'elles sont exposées à l'air ou à la lumière. On a remarqué que les couleurs à l'huile dureraient plus longtemps que les couleurs à l'eau.

Les décoctions de cochenille donnent des réactions caractéristiques avec divers sels métalliques :

Le sulfate d'alumine donne une solution ponceau brillante ; par addition de carbonate de soude, on obtient un précipité cramoisi.

Le chlorure d'étain donne un précipité terne, coloré en pourpre.

Le sulfate de cuivre donne un précipité pourpre.

Le chlorure de fer donne un précipité brun.

La soude caustique donne une solution d'un bleu cramoisi.

L'acide sulfurique concentré donne une solution couleur d'ambre, qui tourne au jaune pâle, dès qu'on y ajoute de l'eau.

#### Laques de bois rouges.

Les bois rouges : le bois de Brésil, le bois du Pérou, le bois de safran, le *Baphia nitida*, le bois de Cam contiennent des principes colorants capables de former des laques avec des bases métalliques. Ces principes colorants sont parfois solubles dans l'eau (comme dans le bois de Brésil), parfois insolubles (comme dans le bois de *Baphia*) ; dans ce dernier cas la fabrication des laques est plus difficile ; cependant, MM. Roberts et Dale se sont fait breveter, à ce sujet.

Les laques des bois rouges sont connues sous un grand nombre de noms : rose-aurore, laques rouges, laques de Turquie, laques d'Orient et sont d'un usage très fréquent chez les fabricants de papiers peints. Elles n'ont pas encore entièrement cédé la place aux couleurs de goudron de houille parce qu'elles ont plus d'éclat et qu'elles peuvent être fabriquées à bon compte.

La matière colorante du bois de Brésil existe sous forme d'un principe très riche en couleur, connu sous le nom de Brésiline. Toutefois, la Brésiline y est accompagnée d'autres corps dont l'union a pour effet de provoquer la formation de laques.

Les meilleures laques de bois de Brésil sont fabriquées avec une décoction de ce bois et un précipité frais d'alumine, auquel on ajoute une solution d'alun et de soude. Le rose-aurore est une laque, à bon marché, préparée avec une décoction de bois de

Brésil, à laquelle on ajoute du blanc d'Espagne et de l'alun.

Le *Baphia nitida* et le bois de Cam contiennent des principes colorants qui, insolubles dans l'eau, sont solubles dans des solutions alcalines. On peut préparer des laques en dissolvant ces bois dans des liquides alcalins, puis en précipitant la matière colorante à l'aide de l'alumine et de l'étain.

Les laques, provenant des bois rouges, sont remarquables par leur éclat et leur résistance. Ces laques sont foncées, d'un bleu rouge, brillantes et d'une grande puissance colorante, suivant la proportion d'alumine basique ou de principe colorant acide qu'elles contiennent.

Les décoctions du bois de Brésil donnent des réactions caractéristiques avec des solutions de sels métalliques ; ainsi, on obtient avec :

Le sulfate d'alumine, un précipité rouge ;

Le chlorure d'étain, un précipité cramoisi pâle ;

L'acétate de plomb, un précipité violet-rose ;

Le chlorure de fer, un précipité brun chocolat ;

Le sulfate de cuivre, un précipité rouge brique ;

La soude caustique, une solution rouge ponceau.

L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge brun qui, par addition d'eau, vire à l'ambre pâle.

#### Laques jaunes.

On obtient les laques jaunes avec les couleurs naturelles tirées du bois jaune (*Morus tinctoria*), de l'écorce de Quercitron (*Quercus tinctoria*), des baies de nerprun (*Rhamnus infectoria*) : ces deux derniers produits du règne végétal fournissent les meilleurs laques.

Le bois jaune contient deux colorants principaux : le morin et l'acide morintannique =  $C^{15}H^{12}O^7$  qui servent à fabriquer des laques d'un jaune olive lorsqu'ils sont combinés avec des oxydes métalliques.

L'écorce de quercitron contient un principe colorant, qu'on a appelé quercitrin =  $C^{21}H^{22}O^{12}$  et que l'on retrouve également dans les baies de nerprun. Le quercitron et les baies de nerprun fournissent les laques les plus brillantes, associées avec de l'alun et parfois avec des cristaux d'étain ; on précipite le tout par les moyens ordinaires.

Le jaune hollandais, le jaune anglais sont fournis à bon marché par un mélange de quercitron, de chaux et d'alun.

Ces laques, à base de pigments jaunes, ont le mérite de rester stables à l'éclairage au gaz, bien mieux

que tous les autres jaunes ; mais, employées, soit à l'huile ou à l'eau, elles ne résistent pas à l'influence de la lumière ou de l'air.

Les bois jaunes donnent des réactions caractéristiques avec la plupart des sels métalliques.

#### Baies de nerprun.

Le sulfate d'alumine ne produit pas de précipité ; par addition de soude caustique et d'ammoniaque, on obtient un précipité d'un brun olive ; quelques fragments de carbonate de sodium en éclaircissent la couleur.

Le chlorure d'étain donne un précipité jaune olive.

L'acétate de plomb donne un précipité brun jaune.

Le chlorure de fer donne un précipité d'un gris olive sombre.

L'acide sulfurique donne une solution d'un jaune brun qui, par addition d'un peu d'eau, se précipite en brun.

#### Ecorce de quercitron.

Le sulfate d'alumine donne un précipité jaune d'ocre.

Le chlorure d'étain donne un précipité jaune orange.

L'acétate de plomb donne un précipité d'un jaune brun sombre.

Le sulfate de cuivre donne un précipité d'un jaune sale.

Le chlorure de fer donne un précipité gris olive sombre.

La soude caustique donne une solution d'un jaune brun sombre ; par addition d'acides, il se produit immédiatement un précipité d'un jaune brun.

L'acide sulfurique donne une solution d'un jaune brunâtre ; mais, si on la dilue, on obtient aussitôt un précipité d'un brun brillant.

#### Bois jaune.

Le sulfate d'alumine donne un précipité d'un jaune orange clair.

Le chlorure d'étain agit de même.

L'acétate de plomb donne un précipité jaune orange.

Le sulfate de cuivre donne un précipité jaune sale.

Le chlorure de fer donne un précipité d'un brun olive sombre.

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique déterminent un précipité orange.

L'acide sulfurique concentré donne une solution d'un jaune brun qui, par dilution, fournit un précipité brun.

#### Rocou.

Le rocou (*Bixa orellana*) est le type des Bixacées, que l'on rencontre surtout en Amérique, et dans quelques contrées tropicales de l'Afrique et de l'Asie. Cet arbre porte des fruits capsulaires ou charnus qui renferment une belle matière colorante qui donne avec :

Le sulfate d'alumine, un précipité brunâtre ;

Le chlorure de fer, un précipité jaune brun ;

Le chlorure d'étain, un précipité bien rouge ;

L'acide sulfurique concentré, une solution d'un brun jaune sale.

#### Curcuma.

Le curcuma, genre de la famille des zingibéracées, représente un type de plantes élégantes et vivaces qui appartiennent toutes à l'ancien continent. La plupart d'entre elles offrent dans leur rhizome les qualités qui sont propres aux scitaminées, en général, c'est-à-dire un principe stimulant ou colorant qui donne avec :

Le sulfate d'alumine, un précipité jaune ;

Le chlorure de fer, un précipité jaune brun ;

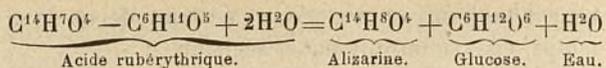
Le chlorure d'étain, un précipité jaune ;

La soude caustique, une solution d'ambre sombre ;

L'acide sulfurique concentré, une solution d'un jaune pâle.

#### Les laques de garance.

La garance est un des genres de la famille des rubiacées-cofféacées ; on en connaît plus de vingt espèces différentes, dont une seule mérite d'être citée : c'est la garance des teinturiers (*Rubia tinctoria*), plante vivace, indigène du midi de la France et de l'Europe. Elle était autrefois cultivée en grand aux environs d'Avignon, dans les départements limitrophes de la Vaucluse et dans quelques autres endroits, où elle se trouvait dans les lieux pierreux et sous les buissons, le long des murs et des haies. Sa racine, rouge dans toutes ses parties, longue, pivotante et rampante contient un principe colorant qui a reçu le nom de rubérythrine ou acide rubérythrique ; c'est un glucoside dont la formule chimique est la suivante :  $C^{14}H^{7}O^2 - C^6H^{11}O^5 + 2H^2O$ . Par oxydation, la rubérythrine donne naissance à un autre principe colorant qui est l'alizarine ; elle se dédouble de même sous l'influence de la fermentation, des acides ou des alcalis, en glucose, alizarine et eau :



L'alizarine a la propriété de se combiner avec les bases métalliques telles que l'alumine, le fer, l'étain, la chaux, etc., et de former une série de colorants avec lesquels on peut fabriquer industriellement des laques de garance ou d'alizarine qui sont surtout employées pour la teinture et l'impression des indiennes. Actuellement, on n'emploie plus que très peu de garance pour la fabrication des laques, ainsi que dans les autres industries.

Lorsque les découvertes de Perkin, de Graebe et de Liebermann eurent établi que l'alizarine est un hydrocarbure du goudron de houille qu'il est possible d'obtenir au moyen de l'anthracène avec la plus grande facilité et à bas prix, la garance fut absolument délaissée. De plus, les recherches des chimistes qui se sont occupés de matières colorantes, ont démontré que les fabricants de laques peuvent se servir d'un grand nombre de dérivés de l'alizarine afin d'obtenir des produits qui ne sont pas inférieurs à ceux que l'on fabriquait autrefois avec la garance.

Les laques de garance ont généralement une couleur rose et il y a longtemps qu'on s'en sert, soit à l'huile ou à l'eau. Leurs pigments sont très résistants et ils supportent pendant fort longtemps l'action de la lumière ou de l'air.

La couleur des laques d'alizarine varie depuis l'écarlate jusqu'au ponceau; elles sont fabriquées avec de l'alizarine, de l'alun et des cristaux d'étain. Elles résistent presque indéfiniment aux injures du temps.

Le bois de Campêche sert à la fabrication de laques d'un bleu sombre avec le chrome et d'un bleu violet avec l'alumine. Le principe colorant du bois de Campêche est connu sous le nom d'hématéïne =  $C^{16}H^{13}O^6$  qui, par oxydation, se change en hématoxyline =  $C^{16}H^{14}O^6 + 3H^2O$ .

Les produits, que l'on en retire, donnent d'excellentes laques qui résistent très bien à l'air.

Avec les sels métalliques, les décoctions de bois de Campêche donnent quelques réactions caractéristiques :

Le sulfate d'alumine fait virer au rouge une solution aqueuse de ce bois.

Le chlorure de fer donne un précipité d'un noir bleu.

Le chromate de potasse donne une masse noire gélatineuse, au bout de quelques minutes.

Le sulfate de cuivre donne un précipité d'un noir violet.

Le chlorure d'antimoine donne un précipité violet.

La soude caustique fait virer la solution au violet.

L'acide chlorhydrique donne une couleur rouge clair à la solution.

#### Laque de l'Inde. — Gomme laque.

On les fabrique au moyen de la gomme laque de l'Inde. Cette résine, improprement appelée *gomme laque* dans les arts, où elle est très employée, exsude des branches du *croton lacciferum*, qui croît dans les Indes, et de quelques autres arbres, à la suite des piqûres d'un insecte hémiptère, désigné sous le nom de *coccus lacca*.

La résine-laque se trouve dans le commerce sous trois formes : en *bâtons*, telle qu'on la trouve concrétée à l'extrémité des branches d'où elle exsude ; en *grains*, ou réduite en poudre grossière ; enfin, en *écailles*, c'est-à-dire fondue et coulée en plaques minces. La qualité de la laque en écailles varie avec la proportion de principe colorant qu'elle renferme encore ; de là, trois variétés connues sous le nom de laques *blonde*, *rouge* ou *brune*.

La résine laque est composée d'une grande quantité de résine unie à de la matière colorante rouge soluble dans l'eau, à de la cire, à du gluten et à quelques corps étrangers.

Voici les détails de l'analyse d'une laque en écailles due à M. Hatchett :

Résine.....	90,9
Matière colorante...	0,5
Cire.....	4
Gluten.....	2,8
Corps étrangers.....	»
Perte.....	1,8

La matière colorante de cette laque est une sorte de carmin qui présente quelquefois des teintes à reflets bleus.

La gomme laque donne une matière assez résistante ; mais, on ne s'en sert pour ainsi dire plus dans la fabrication des laques, depuis la découverte des couleurs de la houille, car son extraction revient à un prix trop élevé.

Dans la fabrication des laques de cette sorte, il est presque impossible de définir les proportions de matières à employer, car les résultats à obtenir dépendent de bien des causes. Les variétés des bois qui produisent la laque, la qualité et la quantité de prin-

cipe colorant que la résine contient influent plus encore sur la fabrication finale que les procédés de préparation et le dosage strict des matières qu'on doit y faire entrer. Aussi le fabricant devra-t-il modifier de temps en temps ses procédés, suivant les résultats plus ou moins heureux qu'il aura pu obtenir.

Dans la fabrication des laques de couleurs artificielles, il est de règle de précipiter le principe effectif colorant dans un milieu approprié, pour ne pas avoir un produit falsifié et aussi pour développer tout le brillant et l'ombre nécessaires aux besoins de l'art. Les laques pures d'un grand nombre de couleurs sont absolument inutiles pour les besoins du commerce à cause de leurs propriétés désavantageuses.

La manière la plus simple de fabriquer les laques avec des couleurs tirées du goudron de houille est de les précipiter à l'état de corps inerte avec des agents convenables, tels que le sulfate de baryte, l'amiant, le kaolin, la baryte, le gypse, le blanc de Paris, l'hydrate d'alumine, etc..., ou avec de simples mélanges d'une ou de plusieurs de ces substances.

Dans la pratique, il est évident que l'on peut précipiter successivement et complètement ces couleurs de la base, ou du mélange des bases, en arrivant aux résultats que l'on se propose d'atteindre ; mais, la plus sérieuse objection que l'on puisse élever, c'est que l'on obtient une laque d'un brillant, d'un plein, d'une dureté et d'un ton beaucoup plus apparents à la surface, mais l'effet produit n'est pas en rapport avec les besoins de la teinture. La simplicité et le bon marché de ces méthodes font que l'on s'en sert largement ; seulement, dans le choix des bases, il y a quelques points très importants à considérer.

Parmi les bases dont on a fait mention, le blanc fixe (sulfate de baryte précipité) est le plus lumineux ; pour un grand nombre de couleurs, c'est la base la plus convenable parce qu'elle donne une laque plus fine et plus unie. Ces produits peuvent être comparés à ceux que l'on obtient, par les mêmes moyens, avec des quantités de baryte (sulfate naturel de baryte fondu) plus fortes ; souvent ils ont des tons entièrement différents et ressemblent davantage à de la chaux. Bien que la baryte semble donner des résultats préférables, il est reconnu qu'il faut tenir compte de sa rudesse ; de même, lorsqu'elle est plus finement fondue, elle communique sa texture à la matière obtenue. Les laques provenant de l'une ou l'autre de ces bases sont très pesantes, et leur surface

retient toujours un peu d'eau ; au bout de quelque temps, elles se durcissent et sèchent.

Le véritable kaolin de Chine est encore plus brillant et retient au plus 60 pour cent d'humidité ; mais, il n'est pas convenable pour les laques préparées à l'huile ou destinées aux encres lithographiques.

Le blanc de satin, le blanc de Paris, le gypse (sulfate de chaux naturel ou précipité), donnent des couleurs d'un éclat égal à celles que l'on obtient à l'aide de la baryte ; toutefois, elles sont peu solubles dans l'eau ; quelques-unes sont toxiques et peuvent amener la mort. Dans d'autres cas, elles ont une tendance à augmenter la solubilité de la laque dans l'eau, en affaiblissant le degré du coloris et en augmentant le danger du virage rapide de la couleur.

Le gypse et le blanc de Paris ont les mêmes inconvénients que la baryte, c'est-à-dire qu'ils donnent des laques dont le grain est trop grossier.

L'hydrate d'alumine développe la pureté, le brillant et la finesse des laques et, dans quelques cas, lorsqu'elles sont fraîchement préparées, elles fixent partiellement la matière colorante ; les ombres sont très claires et très accusées, quoique très rudes, et elles n'ont que peu de corps avec un faible pouvoir couvrant.

Un mélange de ces diverses bases a pour effet d'atténuer dans une large mesure les défauts des composants

L'argile, le blanc fixe et le blanc de satin, en proportions égales, donnent des résultats très satisfaisants : l'argile fournit un produit plus brillant et capable de retenir plus d'eau dans la matière colorante ; cependant, le blanc de satin et le blanc fixe présentent à peu près les mêmes caractères que l'argile.

L'argile, la baryte et le gypse, en proportions égales, donnent, pour les mêmes raisons, de bons résultats. Dans tous les mélanges où entre le sulfate de chaux, son action se traduit par une diminution notable de solubilité.

Les laques les meilleures et les plus brillantes sont produites à l'aide de méthodes compliquées et en précipitant en même temps les laques et les bases de leurs solutions. En combinant ces méthodes, la nature chimique et les propriétés des couleurs jouent un rôle très important. Parmi les meilleures manières de se servir des colorants du goudron de houille, il en est surtout trois qui tiennent la première place, savoir :

1° Les couleurs, dérivées des amides, s'obtiennent

surtout au moyen de l'émétique tartré et de l'acide tannique ;

2° Les acides sulfoniques des couleurs azoïques, par le chlorure de baryum ;

3° Les couleurs dérivées de la fluorescéine, par l'acétate de plomb.

Pour les couleurs dérivées des amides, telles que le rose magenta, le gris d'éthyle, le violet de méthyle etc... elles peuvent être précipitées, dans de bonnes conditions, par d'autres réactifs que l'émétique tartré ou l'acide tannique, auxquels on peut substituer l'acide arsénieux, l'acide phosphorique, le savon de résine et l'huile d'oléine qui sont fréquemment employés.

Le problème qu'il s'agit de résoudre est de produire en même temps, avec l'un de ces réactifs, l'amido-laque et la base. Un arsénite alcalin précipité d'une solution d'un sel d'aluminium un volumineux magma d'arsénite d'aluminium, de phosphates, de résinates, d'huile d'oléine, de même que les corps semblablement réduits. L'acide phosphorique n'a pas d'action sur la grande majorité des amido-couleurs. L'huile d'oléine donne aussi un base gommeuse d'une certaine valeur industrielle ; le savon de résine donne des produits d'un ton éclatant, mais ne précipite pas entièrement la couleur et les laques ainsi faites ne sont pas utilisables pour la peinture à l'huile.

Un grand nombre de laques d'une bonne consistance et d'un grand pouvoir colorant, plus fugitives cependant que celle à l'acide tannique, mais vénéneuses, peuvent être obtenues soit par la précipitation d'un mélange liquide de matières colorantes de sulfate d'aluminium, ou d'une solution d'arsénite de sodium, faite en dissolvant de l'acide arsénieux dans du carbonate de soude, suivant les poids moléculaires exacts ; alors, jusqu'à la fin de la réaction, la liqueur surnageante doit rester neutre ou, du moins, ne devenir que très faiblement acide,

Quelques couleurs ne sont pas aussi bien précipitées par l'arsénite de sodium que par le phosphate de soude. Par une addition suffisante de carbonate de soude, on empêche la formation d'acide libre durant la précipitation ; la principale condition à réaliser est d'avoir jusqu'à la fin de l'opération une liqueur surnageante aussi neutre que possible ; si elle devient acide, on recueille un produit visqueux qui perd de son pouvoir colorant et dont les teintes sont plus ternes ; si la liqueur devient alcaline, les laques se rassemblent avec beau-

coup de peines et, dans bien des cas, la réaction finale est entièrement manquée.

Quant aux couleurs précipitées par le chlorure de baryum, c'est à-dire par les acides azo-sulformiques, voici quelle est la manière de produire le sulfate de baryum et la laque qui en dérive ; on dissout le colorant dans une solution d'alcali ou de sulfate soluble, soit du sulfate de sodium ou de magnésium, et on y ajoute du chlorure de baryum jusqu'à ce que toute la masse d'acide sulfurique et de colorant donne du sulfate de baryum et, respectivement une laque de baryum. Une autre méthode donne également de bons résultats ; on dissout la couleur dans une solution de carbonate de sodium, à laquelle on ajoute du bioxyde pour former un hydrate d'aluminium. Dans la plupart des cas, l'hydrate d'aluminium fixe partiellement la couleur, et le précipité gélatineux est chargé d'une solution de sulfate de sodium formé par la réaction aussi bien que par la matière colorante. L'addition de chlorure de baryum, en quantité suffisante, pour combiner la couleur à l'acide sulfurique, donne une laque très homogène, brillante, d'une consistance et d'une texture excellentes. De plus, lorsqu'elle est bien desséchée, elle devient très friable. Voici un exemple de la fabrication de la laque écarlate brillante :

Sulfate d'aluminium 17 p. c. . . . .	100 . . .	20 p. c. sol. à 60° C.
Carbonate de sodium 58 p. c. . . . .	34,5 . . .	10 p. c. sol. à 60° C.
Orange brillant R. (L., M., et B.)	24	} Les couleurs sont dissoutes dans un sel de sodium.
Ecarlate 3 R (L., M., et B.) . . . . .	26	
Chlorure de baryum . . . . .	140 . . .	15 p. c. sol. à 60° C.

Les couleurs telles que l'éosine la phloxine etc. qui sont plus aisément précipitées à l'aide des sels de plomb, peuvent être obtenues par des méthodes similaires, à condition de substituer l'acétate ou le nitrate de plomb au chlorure de baryum ; mais, le sulfate de plomb, ainsi produit, ne peut constituer une bonne base, et la quantité de sel de plomb qu'il faut ajouter au coût des autres matières rend cette méthode trop dispendieuse.

L'addition de la couleur dans une solution de phosphate de soude à l'hydrate d'aluminium, fraîchement préparé au moyen de l'acétate d'aluminium, complète la précipitation par l'acétate de plomb et donne de bons résultats. Le chlorure d'étain (*cristaux d'étain*) peut-être substitué à l'acétate de plomb ; on obtient des produits clairs et brillants et l'hydrate d'aluminium, dont on a besoin, peut être tiré du sulfate.

Cependant, il faut établir une distinction très marquée entre ces méthodes, suivant qu'il s'agit de pro-

duire des laques simples, ou de produire en même temps des laques et des bases.

On peut encore augmenter l'inaltérabilité des laques produites au moyen de l'arsénite d'aluminium en y ajoutant, avec les plus grands soins, une minime quantité d'acide tannique, ce qui a pour effet de leur communiquer des propriétés particulières. Les magentas deviennent plus ternes par l'adjonction d'un peu d'acide tannique ; mais, un peu d'huile d'oléine leur rend de l'éclat et du brillant ; dans d'autres cas on emploie des réactifs spéciaux pour le finissage de la couleur ; mais alors, il ne faut pas oublier que, lorsqu'on emploie ces produits, on ne doit pas ajouter de matières gommées à l'huile qui sert à les délayer.

Très peu d'azo-couleurs, servant à la fabrication des laques, sont de simples acides sulfoniques ( $\text{SO}^3\text{H}$ ) ; ce sont plutôt, ou des acides hydroxy ( $\text{OH}$ ) ou amido- ( $\text{AzH}^2$ ) sulfoniques, ou amido-hydroxy- ( $\text{OH}, \text{AzH}^2$ ) sulfoniques. La diversité de ces groupes, appartenant à des familles différentes, nous montre qu'il faut modifier le traitement des laques, suivant les qualités que l'on veut obtenir.

Dans quelques cas, l'hydrate d'aluminium se combine avec la couleur et a pour effet de fixer partiellement les groupes hydroxy... dans la matière colorante. D'autres ingrédients tels que l'albumine, l'huile d'oléine, le phosphate de soude et l'acide tannique jouissent des mêmes propriétés. Le choix des réactifs dépend des effets que l'on recherche ; il doit être spécialement examiné pour chaque cas, car il dépend surtout de la structure moléculaire de la matière colorante et de l'emploi auquel le produit final est destiné.

L'objection la plus sérieuse que l'on puisse adresser à la méthode, qui consiste à produire en même temps la base et la laque, est son prix de revient fort coûteux ; mais, cet inconvénient est largement compensé par la beauté du produit. L'attention et les soins les plus grands doivent présider à la préparation des solutions, ainsi qu'au choix des ingrédients voulus, et, pour ce travail, il est absolument nécessaire d'observer l'exactitude des proportions, si l'on veut obtenir de bons résultats ; il faut aussi une connaissance approfondie de la chimie des couleurs du goudron de houille et de leurs applications pour pouvoir développer la quintessence des matières colorantes et les rendre aptes à tous les emplois.

L'adjonction d'une ou de plusieurs bases inertes à la solution, dans laquelle s'opère la précipitation, peut diminuer le prix de revient ; mais, dans la plu-

part des cas, la valeur du produit final est également amoindrie. Les objections faites contre les sels de calcium, la grossièreté des produits obtenus à l'aide des sels de baryte ou de calcium (ainsi qu'il a été dit), ne peuvent cependant pas toujours être maintenues.

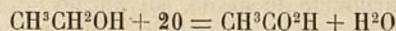
En appliquant les méthodes ci-dessus décrites, il est une précaution importante qu'on ne doit pas négliger ; c'est le maintien constant des conditions physiques pendant la fabrication des laques, plus spécialement en ce qui concerne la teneur des solutions et la température ; les solutions à 5 pour cent, maintenues à une température de  $60^\circ \text{C}$ ., sont les meilleures. On obtient des produits tout différents avec des solutions à 5 pour cent, si la température n'atteint que  $15^\circ \text{C}$ . ; on observe de même de grandes variations dans la structure des laques, pour une même température, mais avec des solutions de concentration différente.

(*Oil and Colourman's journal*).

## FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DU VINAIGRE (Suite)

### Des modes d'obtention du vinaigre sans fermentation.

Tous les procédés de fabrication du vinaigre que nous avons décrits ont eu pour but la transformation de l'alcool en acide acétique par fermentation avec le concours d'un agent spécial, *le mycoderma aceti*. Le principe même de cette transformation est, nous l'avons dit, un phénomène d'oxydation s'accomplissant sur l'alcool au moyen du ferment acétique.



Cette réaction étant établie et vérifiée, il était donc rationnel d'imaginer de nouveaux procédés de fabrication du vinaigre reposant sur ce fait et consistant en une oxydation ménagée de l'alcool éthylique.

L'usage des corps éminemment oxydants : l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide permanganique, donne bien, lorsqu'on le fait réagir sur de l'alcool, naissance à de l'acide acétique, mais la proportion du produit obtenu ainsi que la difficulté de l'opération elle-même n'ont jamais permis de tirer de ces applications un procédé industriel de fabrication.

De même les alcalis caustiques peuvent donner dans des conditions convenables de l'acide acétique

mais, pour les mêmes raisons que précédemment, il n'est pas possible de compter sur l'emploi de tels agents pour produire des quantités importantes d'acide acétique.

Le principal inconvénient des différentes substances oxydantes que nous avons signalé consiste essentiellement dans une oxydation trop énergique dont les conséquences sont de mauvais rendement et la production d'un produit impur, contenant des corps plus oxygénés. On a essayé alors d'utiliser des agents possédant un pouvoir oxydant plus faible et certain d'entre eux ont donné lieu à un développement industriel, développement qui du reste ne s'est pas maintenu. Néanmoins pour l'originalité de cette question nous mentionnerons l'emploi de ces substances : la mousse de platine et l'ozone.

#### A. Emploi de la mousse de platine.

Depuis fort longtemps on connaît la curieuse propriété que possède le noir de platine d'emmagasiner certains gaz et l'expérience bien connue du briquet à hydrogène en est la preuve expérimentale. En 1835, le chimiste Vøebereiner découvrit que cette même substance possédait également la propriété de fixer l'oxygène de l'air et de le transmettre aux corps susceptibles de l'absorber en donnant ainsi lieu à des phénomènes d'oxydation.

Il imagina d'employer cette substance dans certaines réactions oxydantes et découvrit au cours de ses travaux que l'alcool pouvait ainsi être transformé directement en acide acétique. Il en déduisit un procédé facile et prompt de fabrication de l'acide acétique, très séduisant de prime abord, mais qui n'a jamais donné aucun résultat pratique.

En Allemagne, où l'alcool commun est à bas prix, on a recherché l'application de cette réaction et on a monté quelques fabriques de vinaigre.

L'appareil primitif de Vøebereiner se composait d'une cage de verre munie d'étagères supportant une série de capsules en porcelaine. Chaque capsule était munie d'un trépied pour maintenir un verre de montre contenant du noir de platine. Des ouvertures dont on peut régler à volonté les dimensions sont pratiquées à la partie supérieure et à la partie inférieure de la cage, et permettent ainsi la libre circulation de l'air à travers tout le système. La cage possède en outre un serpentín de vapeur qui est destiné à maintenir l'atmosphère de la cage à la température de 30—35° C.

L'alcool à transformer étant versé dans les capsules, on place le noir de platine sur les verres des tré-

pieds et l'on élève la température de l'intérieur à 30° environ. L'alcool entre alors en évaporation lente; les vapeurs qu'il forme viennent rencontrer le noir de platine qui leur cède l'oxygène qu'il a emprunté à l'air pour les transformer en vapeurs acétiques. Celles-ci finissent par se condenser sur les parois de la cage, d'où le liquide formé descend pour se rendre dans un réservoir spécial placé au fond de la cage.

Cette réaction se maintient tant que l'oxygène de l'air n'est pas complètement absorbé; il est donc besoin de faire rentrer au bout d'un certain temps une nouvelle quantité d'air si l'on veut conserver au phénomène son activité. Une ventilation suffisante doit, par suite, être pratiquée au moyen des ouvertures que porte la cage, pour établir le renouvellement de l'air dans les conditions les plus favorables.

Avec une cage ayant une capacité de 700 litres, et contenant 200 à 210 gr. de noir de platine, on pouvait, dans le cours d'une journée, convertir 1 kgr. d'alcool en acide acétique pur. Du reste on admet en général que pour une capacité de cage de 1 mètre cube, cet appareil exige environ 400 gr. de noir de platine, quantité qui est susceptible de transformer par jour 3 à 4 litres d'alcool en acide acétique. Les appareils industriels employés ont des dimensions plus ou moins élevées suivant l'importance de la fabrication; on en a fait possédant un volume de 40 mètres cubes et renfermant 17 kgr. de noir de platine qui permettaient de transformer journellement 150 litres d'alcool en acide acétique pur.

Comme on le voit par l'étude des chiffres, ce procédé a l'inconvénient d'une production d'acide acétique restreinte, une partie de l'alcool se trouvant transformé en aldéhyde et en acétal, par suite d'une oxydation trop énergique, surtout si la ventilation est incomplète. En outre, si l'on développe cette ventilation, une quantité importante d'acide acétique est entraînée par l'air et se trouve perdue.

Outre ces inconvénients, ce procédé en possède un autre beaucoup plus important et si important qu'à lui seul il entrave toutes les espérances que l'on avait fondées sur ce procédé. Cet inconvénient est constitué par la perte de la propriété oxydante que possède le noir de platine au bout d'un certain temps de travail. Pour lui rendre son pouvoir actif, il faut le calciner au rouge. Ces calcinations souvent répétées occasionnent un déchet et, quelque minime qu'il soit, il est toujours très onéreux pour une matière aussi chère que le noir de platine.

On a bien essayé, il est vrai, de remédier à cet inconvénient, mais les divers procédés proposés n'ont

pas permis de rendre pratique ce procédé et le mode de fabrication est appelé à être tôt ou tard abandonné. Parmi les différents procédés, on a proposé de maintenir constamment le noir de platine à une température de 300 degrés environ. A cet effet, il est placé dans des tubes de grès ou de porcelaine chauffés par un combustible gazeux quelconque, et dans lesquels on dirige un courant de vapeurs d'alcool, vapeurs mélangées d'air ou ce qui est mieux d'oxygène.

On peut encore maintenir la mousse de platine incandescente au moyen d'un courant électrique. M. Villon a, à cet effet, combiné sur ce principe un petit appareil à fabriquer instantanément le vinaigre pour les besoins d'un ménage. Cet appareil se compose d'un tube en verre dans l'intérieur duquel se trouve une spirale de platine portant des petits paniers en toile de platine renfermant de la mousse de platine. Cette spirale est mise en communication avec une pile suffisamment forte pour la rendre incandescente. Il suffit alors de verser goutte à goutte de l'alcool à la partie supérieure du tube, pour recueillir du vinaigre à la partie inférieure, dans un petit récipient disposé à cet effet.

En résumé, l'emploi de tels procédés consiste plutôt dans la démonstration expérimentale d'une réaction que dans l'innovation de méthodes nouvelles de fabrication du vinaigre.

### 3. — Emploi de l'ozone.

Parmi les corps oxydants connus, l'ozone est un de ceux qui possèdent ces propriétés à un très haut degré ; il est donc naturel que l'on ait songé à utiliser cet ozone ou tout au moins de l'air ozonisé pour transformer de l'alcool en acide acétique par voie d'oxydation.

Ces idées sont déjà anciennes et datent au moins de 1872, époque à laquelle M. Widemann adressa une note à l'Académie des sciences sur l'emploi de l'ozone dans la fabrication du vinaigre.

Voici du reste, à titre de simple renseignement, le procédé employé par cet auteur et qu'il expérimenta devant M. le baron Thénard.

Le liquide alcoolique est amené à la partie supérieure d'un cylindre contenant du verre ou de la porcelaine, en petits fragments, qu'il traverse goutte à goutte. A la partie inférieure de ce cylindre arrive de l'air qui a été lancé avec un fort chalumeau dans la flamme de bec de gaz placés près d'ouvertures pratiquées à cette partie. L'impulsion donnée à l'air par cette projection et par la chaleur qu'il a acquise en passant dans la flamme du gaz est encore activée par un

appel énergique. Cet air ainsi lancé, chauffé et appelé monte dans le cylindre où il rencontre le liquide alcoolique qui descend goutte à goutte. Par ce contact plus ou moins prolongé, ce liquide s'acidifie.

M. Widemann monta à cette époque une usine aux États-Unis, à White Plains, qui fonctionna quelque temps avec ce procédé ; mais depuis nous ne savons ce qu'est devenue cette fabrication.

Si l'on s'en rapporte strictement à l'expérience précédente, on est en droit de se demander si réellement c'est l'ozone qui a permis la transformation de l'alcool en vinaigre, car il n'est pas du tout démontré que le simple fait de faire passer un courant d'air à travers une flamme donne naissance à de l'air ozonisé.

M. Claudon, qui pose cette question, a, en effet, expérimenté avec de l'air ozonisé sur des produits analogues : il n'a pu obtenir dans ces conditions des résultats aussi satisfaisants que ceux de M. Widemann.

Il semble donc que ce mode opératoire ne soit pas appelé à une grande destinée industrielle et ne doit revenir que fort cher si l'on considère la dépense qu'il est nécessaire de faire pour produire cet air ozonisé.

Néanmoins, dans le cours de ces dernières années la question semble avoir été de nouveau mise à l'étude. Les différents renseignements que nous avons pu recueillir à ce sujet ne sont que très imparfaits et ne relatent que quelques considérations très superficielles sur ce sujet.

En France, peu de personnes s'occupent de ce travail et les quelques auteurs qui ont bien voulu nous fournir le résultat de leurs travaux n'ont simplement remarqué que le passage d'air ozonisé dans un milieu convenablement choisi, d'alcool et d'acide acétique paraît favoriser l'augmentation de l'acidité du milieu.

A l'étranger et notamment en Angleterre, les essais ont été plus nombreux. On fabrique, paraît-il, en Angleterre, le vinaigre en faisant passer de l'air sous pression dans des appareils où le moût coule le long de ficelles, ou bien est projeté en pluie en haut du récipient. Dans ces conditions le mycoderma acétique se développe très bien et ce développement est encore meilleur quand à l'air on substitue de l'air légèrement ozonisé. Cependant si l'on opère sur de grandes quantités, on ne réussit pas très bien parce que ce n'est qu'avec une grande difficulté qu'on peut injecter de l'air faiblement ozonisé dans le liquide soumis à l'acétification. D'autre part il paraît exister dans ces renseignements une lacune importante que l'on ne s'explique pas très bien. On ne comprend pas

bien en effet pourquoi l'ozone qui possède la propriété de détruire les microbes permet au contraire le développement du mycoderma acéti que l'on peut envisager comme étant le bacille du vinaigre.

De ces diverses considérations, il résulte que l'emploi de l'ozone pour la transformation de l'alcool en acide acétique n'est encore qu'à l'état d'étude et les diverses entreprises à ce sujet ne nous permettent pas de conclure favorablement à l'extension d'un semblable procédé.

## LA CHIMIE DES ALLIAGES

Employés dans la marine.

Si la question du poids de la machine demande à être envisagée pour quelque navire que ce soit, c'est surtout pour certaines classes de navires qu'il est absolument indispensable que ce poids soit aussi restreint que possible.

Mais généralement l'on ne peut diminuer le poids qu'en diminuant l'épaisseur. Or, ceci n'est possible qu'en augmentant la résistance des matériaux et en construisant les machines de telle sorte que l'on puisse y employer les matériaux minces et légers. C'est ainsi que la substitution au fer d'une matière résistante telle que l'acier, a pour ainsi dire révolutionné la construction des navires, permettant de diminuer leurs poids total et d'augmenter ainsi leur vitesse.

Pour aujourd'hui nous allons parler des alliages à bases de cuivre, en particulier de ceux employés dans la marine anglaise. Avec grande sagesse l'Angleterre a reconnu depuis des années l'importance de la domination sur mer ; aussi aucune branche maritime n'a-t-elle été négligée et ses constructeurs sont-ils parmi les premiers à avoir abaissé le poids de la machinerie.

Passons donc en revue certains des alliages employés. Remarquons tout d'abord que le laiton ordinaire à 2 p. de cuivre pour 1 p. de zinc est beaucoup trop doux pour l'emploi général ; sa résistance ne dépassant pas 1,5 à 2 t. par centimètre carré, n'est appropriée que pour des moulages d'ornementation.

Un alliage à 3 p. de cuivre et 2 p. de zinc peut être étiré en barres et en feuilles, tout en ayant une résistance à la traction de 3,4 t. et en certains cas de 4,1 t. par centimètre carré. Il est ductile et forgé à chaud. Martelé ou laminé à froid, il donne d'assez

bons ressorts (relativement s'entend), mais pour cet usage il n'est pas recuit. En y ajoutant environ 1 0/0 d'étain, on obtient un alliage capable de résister à l'eau de mer tout en ayant les propriétés mécaniques qui viennent d'être énumérées. Aussi entre-t-il largement dans la construction maritime, entr'autres pour tous les accessoires de machines des navires de guerre qui sont exposés à l'eau de mer. On arrive même à lui donner une résistance de 6,1 t. par centimètre carré, mais toujours par le laminage à froid et sans recuit.

Tandis que les tubes ordinaires de condensateur ont une composition de 70 0/0 de cuivre et de 30 0/0 de zinc, l'amirauté anglaise exige pour ce un métal à 70 0/0 de cuivre, 29 0/0 de zinc de Silésie et 1 0/0 d'étain. Les tubes de chaudières se composent au contraire de 68 0/0 de cuivre et 32 0/0 de zinc.

Il y a bien entendu une grande variété de bronzes. Celui exigé par la même amirauté pour les hélices propulsives et pour tous les moulages des navires de guerre renferme 87 0/0 de cuivre, 8 0/0 d'étain et 5 0/0 de zinc et a une résistance de 2,3 t. tandis que la résistance moyenne d'alliages similaires est de 2 t. par centimètre carré. Le métal à 90 0/0 de cuivre et 10 0/0 d'étain, tout en ayant une résistance à la traction de 2,6 t. par centimètre carré, ne conviendrait pas pour cet usage ; l'adjonction d'une certaine proportion de zinc est nécessaire.

Un alliage bien plus dur contient 84 0/0 de cuivre pour 16 d'étain ; sa résistance à la traction est de 2,4 t. par centimètre carré.

Dans bien des cas, la dureté est de plus d'importance que la résistance à la traction, par exemple pour les coussinets.

Dans ce cas, on prend un alliage à 79 0/0 de cuivre et 21 0/0 d'étain.

En ajoutant une légère proportion de phosphore le métal devient également très dur, sa résistance usuelle étant de 2,4 t. et pouvant atteindre 3,4 t. par centimètre carré. Mais ce produit a l'inconvénient d'être cassant à chaud. Il faut beaucoup de soin dans sa fusion et les fusions répétées ont l'inconvénient de diminuer de beaucoup sa qualité. A froid il peut être laminé en feuilles ou étiré en fils et avoir jusqu'à 8,6 t. de résistance par centimètre carré. Il entre dans la confection d'ailes d'hélices, de coussinets, de tiges de pompes, etc.

On améliore sensiblement les bronzes par l'introduction de ferromanganèse qui a pour rôle de rendre le métal plus dense et plus homogène en venant désoxyder les oxydes de cuivre mécaniquement

interposés. On en fabrique des plaques, des tôles, des fers cornières, etc. Les moulages ont une résistance de 3,7 t. et une limite d'élasticité de 2,1 t. par centimètre carré. Les produits laminés arrivent à avoir jusqu'à 4,6 — 4,9 t. de résistance et 2,3 — 2,6 t. de limite d'élasticité, avec 15 à 20 0/0 d'allongement, mais dans la pratique courante on se contente d'une résistance de 4,3 t. D'ailleurs pour tous les alliages similaires au ferromanganèse on peut, par le laminage à froid, accroître la résistance jusqu'à 6,4 t. mais alors l'allongement est abaissé à 10 0/0. Leur résistance permet de réduire sensiblement l'épaisseur des diverses pièces.

C'est pour ce motif qu'on les emploie pour la fabrication d'ailes d'hélice qui, au dire de certains, seraient mêmes préférables aux hélices en moulages d'acier.

Passons à des alliages renfermant beaucoup moins de cuivre, c'est-à-dire au métal blanc. Il y en a une grande variété, chaque constructeur préconisant sa formule à lui. Parmi ceux qui sont le plus en usage en Angleterre il y a les alliages de Parson, de Ballitts, de Fenton, de Stone, de Basileus, etc. Il y a peu de temps encore, c'était le *Ballite Withs Metal* qui était le plus usité, en particulier pour la fabrication des coussinets. La formule la plus usuelle était à 10 p. d'étain, 4 p. de cuivre et 1 p. d'antimoine. On obtient un assez bon alliage en mélangeant d'une part. 6 p. d'étain avec 1 p. de cuivre, d'autre part 6 p. d'étain avec 1 p. d'antimoine, puis finalement les deux mélanges formés.

Le métal de Parson se compose de 68 p. d'étain, 30 p. 5 de zinc, 1 p. de cuivre, 0,5 p. de plomb. Il est employé pour des placages, des garnissages et pour les coussinets, mais il ne convient pas trop pour ce dernier usage. Il n'est bon que pour des boutons de manivelle et encore à des vitesses moérées. — Le métal blanc de Fenton composé de 8 p. de zinc, 1,66 p. d'étain, 0,44 p. de cuivre est employé pour les douilles des roues à aube et en général pour les pièces exposées à l'eau et à l'usure, attendu qu'il résiste assez bien à l'action d'eaux sableuses.

Le métal blanc de Stone donne de bons résultats et pour les coussinets et pour les boutons de manivelles, en particulier pour les machines puissantes à grande vitesse.

Il ne faut pas confondre le métal blanc de Stone avec le bronze de Stone dont l'usage est très répandu pour la construction des lames d'hélices et qui, moulés au sable à une résistance à la traction de 4,9 t

et une limite d'élasticité de 2,6 t. par cm<sup>2</sup>. Il peut être liminé et forgé au rouge sombre.

Revenons au métal blanc. Celui de Basileus a tout à fait l'apparence de l'argent, est susceptible de prendre le poli et résiste assez bien à l'action de l'air humide, de l'eau de mer et même des acides dilués. En moulage sa résistance à la traction n'est, il est vrai que de 2,2 t. et sa limite d'élasticité de 1,3 t. Mais laminé en feuilles sa résistance est de 4,9 t. et étiré en fils elle est de 5,8 t avec un allongement de 26 0/0.

Le métal plastique de Richard est un alliage dont l'usage est fort répandu ; il est caractérisé par la présence d'une certaine proportion de bismuth variable suivant les besoins. Il fond à des températures relativement très basses et est appliqué à l'aide du fer à souder. C'est surtout pour les réparations qu'il est employé, en particulier pour recouvrir des bronzes endommagés. En outre il sert comme métal de remplissage.

Dans une étude qui suivra en son temps nous parlerons un peu plus longuement d'autres métaux employés dans la marine, entr'autres des aciers au nickel.

EUG. ACKERMANN.

## REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

### Le bisulfate de plomb cristallisé

Borntraeger parle dans la *Deutsche Chemiker-Zeitung* du bisulfate de plomb cristallisé. En chauffant du minium ou de la litharge avec de l'acide azotique, de l'alcool et de l'acide sulfurique dilué on obtient un bisulfate de plomb sous forme de paillettes ressemblant à celles de l'acide salicylique cristallisé. Ce bisulfate est curieux par la propriété de se décomposer sous l'influence des alcalis caustiques et carbonatés, et plus facilement que le sulfate neutre. On peut se servir de cette propriété pour le dosage du plomb en présence du sulfite de plomb et d'acide sulfurique libre. On produit du bisulfate de plomb que l'on traite par un bicarbonate alcalin. Le carbonate de plomb est dosé ensuite par les méthodes usuelles.

### La préparation du chlore d'après le procédé à la magnésie de Louis Mond.

D'après un travail de Lunge et Wegeli publié dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* il ressort que le

procédé de Mond à la magnésie ne convient pas pour le travail continu. Le rendement n'est pas assez avantageux ; même dans l'emploi de gaz sec, il ne dépasse pas 70 0/0. Le travail discontinu donne d'assez bons résultats.

#### L'essai commercial du soufre dans les asphaltes.

Diverses revues traitent à perte de vue la question de l'asphalte et de la détermination de son soufre. Dans *Journal of the American Chemical Society* Hodgson examine les diverses méthodes employées qui sont : 1) Celle de Carius qui consiste à oxyder le soufre à l'acide azotique fumant en chauffant sous pression ; 2) celle de Peckham qui consiste à fondre dans un mélange de carbonate alcalin et de salpêtre ; 3) celle de la fusion et de l'oxydation dans un mélange de carbonate alcalin, de soude caustique et de peroxyde de sodium ; 4) celle de d'Eschka qui consiste à chauffer dans un mélange de magnésie calcinée et d'azotate d'ammoniaque. C'est à cette dernière que Hodgson donne la préférence, attendu qu'elle exige le moins de temps et d'attention, tandis que celle de Carius, par exemple demande beaucoup de précautions.

#### L'or de la mer.

Dans *Mining and Scientific Press* J. W. Park, se basant sur ses recherches entreprises depuis 1884, déclare qu'il est convaincu de la possibilité de l'exploitation industrielle de l'or des eaux de la mer, pour peu que cette exploitation soit effectuée simultanément avec celle des iodures et des bromures. Dans la séparation des divers sels de l'eau de mer, on arriverait à concentrer l'or dans les eaux-mères, etc. On ferait bien de ne pas prendre à la lettre les déclarations de l'auteur américain.

#### Le dosage du peroxyde de plomb employé en teinture.

La *Chemiker-Zeitung* décrit une réaction fort intéressante pour le dosage rapide du peroxyde de plomb. Quoique ce corps ne soit pas attaqué par une solution aqueuse ou ammoniacale d'acide arsénieux, il est transformé rapidement à l'état de monoxyde par l'ébullition avec une solution d'acide arsénieux dans la soude caustique concentrée. Depuis quelques temps le peroxyde de plomb est très employé dans la teinture ; ce qui importe c'est d'avoir une idée de la

quantité d'oxygène libre disponible. Après l'ébullition, dans les conditions indiquées, il est très aisé de se rendre compte de la quantité d'acide arsénieux qui reste et ceci par un simple titrage au permanganate de potasse.

#### La vitesse d'oxydation du sulfite de soude.

Dans *Zeitschrift für physikalische Chemie* Samuel Bigelow parle des différentes conditions d'oxydation du sulfite de soude et montre comment la présence de certains corps active l'oxydation par l'oxygène de l'air. Parmi les corps qui auraient une action accélérante, qui amorceraient la réaction, il y a les acides oxalique et carbonique. La soude caustique n'aurait que peu d'influence.

#### Amalgames de divers métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Dans la *Zeitschrift für anorganische chemie* Wilhelm Kevp traite des amalgames de sodium, de potassium, de baryum et de strontium. Le premier est de préparation fort aisée ; il suffit de fondre à une douce chaleur du sodium avec du mercure et l'on obtient avec l'observation de quelques précautions un amalgame renfermant de 25 à 30 0/0 de sodium. En dissolvant le corps ainsi obtenu dans du mercure à chaud, puis abandonnant au refroidissement on arrive à séparer un corps cristallisé. Le potassium se dissout moins aisément dans le mercure, le strontium s'y dissout plus facilement que le baryum. — En opérant à des températures supérieures à 100° c. et aux grandes précautions, on arrive à dissoudre des quantités bien plus considérables de sodium. — Quant à l'amalgame de potassium, on l'obtient par l'électrolyse d'une solution de chlorure de potassium en se servant d'une cathode en mercure, disposée de telle sorte que le mercure passe et repasse sur le chlorure de potassium. Mais on ne peut guère opérer dans un atmosphère d'air. Dans le cas particulier c'est une atmosphère d'hydrogène qui convient le mieux. — L'amalgame de baryum s'obtient de façon analogue à celui de potassium par l'électrolyse d'une solution saturée de chlorure de baryum. Ce n'est que lentement que l'amalgame de baryum est attaqué par l'eau. On peut même purifier les échantillons oxydés en les lavant à l'eau. L'amalgame de strontium se prépare d'une façon analogue, mais il y a des difficultés attendu qu'il résiste moins bien à l'action de l'eau.

### L'oxydation de l'aniline par l'acide hypochloreux.

Il est curieux de constater la variété des produits obtenus dans l'oxydation de l'aniline.

Bamberger et Tschirner montrent dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, qu'en faisant agir de l'acide hypochloreux sur l'aniline on obtient, avec une résine noire, de l'azobenzine, du p-amidophénol et d'autres composés parmi lesquels le benzoquinone-chlorimide qui s'obtient par l'action de l'acide hypochloreux sur le p-amidophénol. L'action est donc bien différente de celle du chlorure de chaux. Parmi les autres produits de l'oxydation les auteurs ont pu isoler la p-amido-diphénylamine.

La présence de cette base explique la formation de la phénylquinone-imide et peut-être celle de l'azophénène d'où dérive l'induline.

### L'absorption des gaz par le platine.

Dans le *Bulletin de l'Académie Royale des Sciences de Belgique*. A. de Hemptinne a essayé de résoudre la question de savoir si l'action de la mousse de platine est d'ordre physique ou chimique. A cette fin il fit remarquer que cette action catalytique doit s'éteindre par un abaissement de la température si elle est un acte chimique, le corps ne se combinant plus sitôt que le froid est devenu assez intense. Au contraire cette action doit s'accroître dans les mêmes conditions si elle est d'ordre physique, puisque la condensation est en général facilitée par le froid. — En comparant l'action de la mousse de platine avec celle du charbon en poudre et de la mousse de palladium, l'auteur a constaté que le carbone condense plus d'hydrogène à  $-78^{\circ}$  et à  $+15^{\circ}$ , tandis que la mousse de platine en absorbe moins à froid. La mousse de palladium se comporte autrement que le platine. — En opérant avec de l'oxyde de carbone au lieu de l'hydrogène, il a été constaté que la mousse de platine absorbe plus de gaz à  $78^{\circ}$  que d'hydrogène et que la mousse de palladium se modifie au contact de l'oxyde de carbone au point d'acquiescer vers  $20^{\circ}$  un pouvoir absorbant extraordinaire.

### Les dérivés azotés de la benzalacétophénone.

Tambor et Wildi traitent dans les *Berichte der deutscher chemischen Gesellschaft* des dérivés de la benzalacétophénone renfermant de l'azote. Ils montrent comme quoi la benzalacétophénone est susceptible de réagir avec l'ammoniaque et les amines pri-

maires aromatiques, tandis que jusqu'ici les bases aromatiques secondaires pures ou en mélange ont résisté à cette réaction qui se fait en général à froid. On n'a pas pu déterminer la règle à laquelle serait soumise cette réaction, car tandis que 2 molécules de benzalacétophénone fixent 1 molécule d'ammoniaque, de nitrotoluidine, des 3 nitrilines isomères et d' $\alpha$  naphtylamine, elle réagit à molécules égales avec l'aniline, la p-toluidine, la  $\beta$ -naphtylamine. Les produits de condensation sont blancs; quand ils renferment un groupe  $AzO^2$  ils deviennent jaunes ou rouges.

### Le salpêtre mural n'est pas riche en nitrates.

Dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas* Van Erp examine les efflorescences salines des murs. En vérifiant la composition de ces efflorescences, il a été surpris de constater qu'un très petit nombre seulement contient des nitrates et des nitrites. La plupart étaient non azotées et se composaient de carbonate et de sulfate de soude plus ou moins effleurés. D'après l'analyse il aurait constaté 5 fois autant de carbone que de sulfate. Il est intéressant de constater que dans ces efflorescences, dites salpêtre mural, les nitrates ne forment pas la principale substance et que parfois il n'y en a pas du tout.

### Préparation de l'isoeugénol.

La *Chemiker-Zeitung* parle de la préparation de l'isoeugénol. Ce corps s'obtient quantitativement en partant de l'éther phosphorique acide de l'eugénol qui résulte de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'eugénol. En chauffant à  $150^{\circ}$ , soit l'éther phosphorique acide avec de la potasse alcoolique, soit un sel alcalin quelconque dudit éther, il se forme de l'isoeugénol. L'éther phosphorique de l'isoeugénol cristallise très nettement avec une molécule d'eau et fond à  $105-106^{\circ}$  c. Le sel anhydre fond à  $13^{\circ}$ .

### Action du peroxyde d'azote sur le mercure-éthyle.

Le professeur E. Bamberger de Zurich a étudié la transformation du mercure-éthyle par le peroxyde d'azote en un acide très peu stable qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à  $65-70^{\circ}$  selon la rapidité de l'élévation de température. Le plus souvent cet acide se décompose spontanément peu après sa formation en donnant de l'acide formique, de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, de l'azote de

l'ammoniaque, de l'hydroxylamine, de l'oxyde de carbone et parfois même de l'aldéhyde formique.

#### Allumettes sans phosphore.

J. Craveri préconise le remplacement de la pâte au phosphore par un mélange d'isomères et de polymères du sulfo-cyanogène, de dérivés nitrés aromatiques et de dérivés de l'acide xanthogénique. Il paraîtrait qu'une pâte composée de 2 p. d'acide persulfocyanique, 4 p. de pseudosulfo-cyanogène, 2 p. de nitronaphtaline, 1 p. xanthogénate de potasse, 1 p. de charbon de bois, 20 p. de chlorate de potasse, 50 p. de peroxyde de plomb, 10 p. de trisulfure d'antimoine et 10 p. de colle forte serait assez satisfaisante. On peut se demander toutefois, s'il est bien certain que ces dérivés du cyanogène ne sont pas nuisibles au point de vue hygiénique.

#### La tannerie à l'association britannique pour l'avancement des sciences.

Au récent congrès de l'association britannique pour l'avancement des sciences le Dr. Cordon Parker a fait l'historique des progrès effectués dans la tannerie, en particulier depuis 1885.

Sur le continent d'Europe on emploie beaucoup plus de quebracho et d'extraits variés qu'on ne le fait en Angleterre. En général le continent est bien plus au courant des méthodes de fermentation ; en outre les antiseptiques y sont employés sur une large échelle. Le Dr Parker n'espère pas grand'chose des procédés de tannage électrique ; il mentionne les établissements de Suède, mais il ne dit pas si les grands établissements que l'on suppose exister en France et au Brésil travaillent réellement. Quelle que soient les tentatives effectuées, il ne faut pas se dissimuler que le tannage nécessite forcément un certain temps. Les essais de Vienne dans lesquels on aurait réussi à tanner en 48 h. ne peuvent être considérés que comme un tour de force. Le traitement au tanin à chaud qui est employé sur le continent d'Europe ainsi qu'aux Etats-Unis ne se pratique pour ainsi dire pas en Angleterre. C'est à tort qu'il a été affirmé que le traitement à chaud produit des cuirs de coloration foncée. Le tannage au chrome, qu'il soit effectué par un chromate alcalin ou par des bains successifs au bichromate et aux acides, donne un produit d'élasticité exceptionnelle, léger et imperméable. Le Dr Parker espère beaucoup de la création des écoles de tannerie. La 1<sup>re</sup> école de ce genre a été fondée à Vienne. Des cours ont été créés à Leeds sous la direction de M. Prodor, à Londres également il y a un établisse-

ment de recherches concernant la chimie de la tannerie.

#### Préparation des peaux dites « Grain du Levant »

*Levants couleurs.* — Dans la fabrication des chèvres Grain du Levant, on peut obtenir de bons résultats avec des peaux suisses et anglaises aussi bien qu'avec des chèvres tannées de Perse et des Indes orientales.

Les peaux sont assorties et si elles sont grasseuses, on les fait tourner dans de l'eau chaude à une température d'environ 60° centig, à laquelle on a préalablement ajouté 7 livres (3 k. 171) de carbonate de sodium pour 10 à 15 douzaines de peaux ; après ce traitement on met les peaux dans un baquet d'eau dans lequel on ajoute un peu d'acide sulfurique pour neutraliser la soude. On les pose alors sur un chevalet et on les laisse égoutter. puis on les fait tourner dans un jus de sumac chaud à une température n'excédant pas 50° cent. Après environ une heure de ce traitement, on retire les peaux, on les laisse égoutter, puis on les fait sécher. On éclaircit alors les peaux dans un faible bain acide et on les lave en changeant plusieurs fois d'eau pour les adoucir, ensuite on les teint. Après la teinture on les ouvre, on les sèche, on les passe au liège.

Elles sont séchées dans une étuve chaude pour rendre la fleur ferme et brillante. Une préparation convenable est faite avec une pinte (v litre 473) de lait, pour 6 quartz (3 lit. 676) d'eau. Après le glaçage ou repasse au liège les peaux et on répète le procédé.

*Levant noirs.* — Après le passage au sumac, on ouvre les peaux et on passe alors dessus, au moyen de la brosse, une solution de bois de campêche obtenue en faisant bouillir 1 cwt. (50 k. 802) de bois de campêche auquel on a ajouté du carbonate de sodium pour empourprer la couleur. On brosse alors avec une solution consistant en 3 quarts (2 lit. 838) de bière eventée, 3 quarts (2 lit. 838) d'eau douce, 6 onces (146 g r. 10) de surfate de fer et 1 once (28 gr. 35) de sulfate de cuivre. L'addition de cette dernière matière fixe le noir. Après le séchage, on mouille à nouveau les peaux et on les prépare avec la composition suivante : 3 quarts (2 lit. 838) de bois de campêche, 3 quarts (2 lit. 838) d'eau, 1/2 pinte (0 lit 236) de lait, 1 2 gill (0 lit. 871) d'ammoniaque et un gill. (0 lit. 142) d'orseille.

On fait bien pénétrer dans la fleur cette composition, avec la brosse. On finit alors les peaux comme les produits de couleur et finalement on les huile avec de l'huile minérale ou de l'huile de lin.

(*Journal of society of chemical Industry*)

### L'apprêtage de la dentelle mécanique en Angleterre

Dans la fabrication du tulle, c'est le côté mécanique qui attire naturellement le plus l'attention. Mais l'une des opérations essentielles, sans laquelle la dentelle mécanique n'aurait aucune consistance, est celle de l'apprêtage qui a pour but de donner la rigidité nécessaire et de maintenir l'écartement normal des divers fils.

Cette opération s'effectue en passant les pièces à travers une mixture chaude à base d'amidon de riz et de gomme. De là le tissu passe entre des cylindres qui enlèvent l'excès de matière, puis est étendu sur des cadres dans une chambre de séchage dont la longueur est de 30-40 et dépasse parfois 100 m.

Cette chambre a la largeur suffisante pour que 2 cadres puissent être disposés côte à côte. Des deux côtés il y a une série de fenêtres en vue de faciliter la ventilation. Généralement la chambre est chauffée, sa température est rarement inférieure à 35°. Les cadres sur lesquels sont tendus les pièces occupent à peu près toute la longueur. Des rangées de picots maintiennent la pièce sur les bords. Les côtés des cadres peuvent être rapprochés ou écartés à l'aide d'une manivelle de telle sorte, qu'au fur et à mesure de la dessiccation, le tissu puisse être graduellement étendu à sa plus grande largeur. La qualité du tulle dépend beaucoup de l'uniformité de la dilatation de ses mailles en longueur et en largeur. Suivant le genre de tulle à préparer, il convient de varier la composition du mélange en particulier le degré de sa concentration. Afin d'éviter les irrégularités on passe les pièces entre des rouleaux recouverts de flanelle et on les bat avec des baguettes.

Telle est le procédé que nous avons vu fonctionner dans une fabrique anglaise.

### La coloration des eaux naturelles

Spving traite dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* de la cause de l'absence de coloration de certaines eaux limpides naturelles.

Il résulte des faits qu'il expose, que la couleur bleue de l'un trouve son complément dans la couleur de l'oxyde en fer en suspension des particules même invisibles de cette substance ne peut plus donner la sensation de bleu sitôt que la proportion des particules d'oxyde de fer est en rapport avec l'intensité du bleu.

### La formation de l'hémochromogène

Dans la *Zeitschrift für physiologische Chemie*, Richard

von Zeynell traite de l'hémochromogène. Ce corps est obtenu en réduisant une solution alcoolique d'hématine par de l'hydrate d'hydrazine en un appareil d'où l'air et l'humidité sont exclus avec soin. L'hémochromogène est le seul corps formé par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'hématine, tandis qu'avec l'oxyhémoglobine et la méthémoglobine il se forme divers composés. Ainsi qu'on sait l'hémochromogène est caractéristique par son spectre.

### La fabrication du sulfate de soude au sel marin et aux pyrites

Krutwig et Dernoncourt ont étudié l'influence exercée par la température et certains oxydes métalliques sur la production du sulfate de soude dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'air et du sel marin. Ils ont fait des essais avec diverses proportions de pyrite, de sel marin et d'oxyde ferrique. Dans d'autres ils ont remplacé l'oxyde de fer par de l'oxyde de cuivre. L'oxyde fonctionne comme porteur d'oxygène, la transformation du chlorure en sulfate dépendant de la proportion d'oxyde ferrique. Mais la température joue un rôle essentiel. L'oxyde cuivrique fonctionne encore bien mieux que l'oxyde ferrique comme porteur de l'oxygène. A égalité de température et de matière en présence, les rendements obtenus dans les essais avec l'oxyde de cuivre ont été beaucoup plus élevés qu'avec l'oxyde de fer.

Un compte rendu de ces divers essais se trouve dans le *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*.

### La gélatine et la formaldéhyde comme succédané de la soie

Dans *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, Knecht parle d'un succédané de la soie, obtenu par l'action de la formaldéhyde sur la gélatine. Une solution de gélatine à consistance nettement définie est maintenue à une température uniforme et étirée en fils fins enroulés de façon continue. Ces fils sont soumis pendant plusieurs heures à l'action d'une atmosphère de formaldéhyde. Il se forme un composé ayant plus ou moins l'aspect de la soie et doué même d'une certaine résistance quoiqu'inférieure à celle de la soie. Il a l'inconvénient de ne pas résister à l'action de l'eau ou de ne le faire qu'à un degré assez limité. Il est insoluble dans les divers dissolvants et brûle à la façon de la soie naturelle. Cette matière est particulièrement apte à fixer les matières colorantes les plus variées. Il pourrait y avoir intérêt à déposer cette matière en deux opérations successives, en

couche mince sur des tissus en vue de leur donner un certain apprêtage.

#### Les siccatisifs métalliques

A la séance de décembre de la *Société de Chimie Industrielle de Manchester*, le Dr Lewkowitsch, parlant des siccatisifs métalliques, dit qu'il est inexact de croire que la qualité du siccatisif dépend de la quantité de métal. Conformément aux expériences de Weger ce n'est que jusqu'à un certain degré que l'addition d'oxyde métallique devient avantageuse. Le manganèse est peut-être le meilleur de tous les siccatisifs, mais en pratique c'est le mélange d'oxyde de plomb et de manganèse qui donne les résultats les plus favorables et ceci tant que la proportion ne dépasse pas 20/0. Une quantité plus forte est non seulement sans raison d'être, mais est même nuisible. Au dire de Lewkowitsch les métaux tels que le zinc, le fer et le cuivre sont sans valeur aucune comme siccatisifs ; il en est de même des sels de chaux. De plus, même en ce qui concerne le plomb et le manganèse il n'y a que la proportion qui se trouve à l'état de linoléate qui puisse être réellement utile. L'oxyde métallique en suspension est inutile. Cependant, au dire de certain, l'oxalate de cérium serait le plus actif de tous les siccatisifs.

#### Les iodhydrates d'alcaloïdes

Prescott et Gordin parlent dans *Journal of the American Chemical Society* des periodures d'alcaloïdes. En ajoutant une solution d'iode dans l'iodure de potassium à une solution d'un sel d'alcaloïde il se forme généralement un tri-iodure. Avec un excès d'iode il se forme des periodures dont plusieurs sont stables et cristallisés, tandis que d'autres se redécomposent en iode libre et en tri-iodure. Les iodures d'atropine appartiennent au premier groupe, ceux de strychnine et de brucine au second. L'atropine peut former jusqu'à un penta-iodure, tandis que la morphine ne donne dans ces conditions qu'un tetraiodure.

#### Lubrifiant des bouchons en verre

Dans *Journal of the American Chemical Society* Phillips recommande comme lubrifiant des bouchons en verre un mélange qui est transparent, qui adhère bien aux bouchons en verre et qui n'est pas saponifiable. On mélange intimement 70 p. de caoutchouc pur, 25 p. de blanc de baleine et 5 p. de paraffine, en fondant d'abord le caoutchouc et ajoutant les autres matières en agitant constamment.

Puisque nous parlons d'un mélange à base de

caoutchouc, nous mentionnerons qu'en chauffant l'huile du bois du Japon (ou de Chine) à 250° c, il y a solidification de la matière. Il a été proposé de l'incorporer au caoutchouc en vue d'obtenir un corps ayant les propriétés du caoutchouc vulcanisé.

#### Préparation du sodium métallique par réduction du peroxyde.

Dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Bamberger décrit une préparation de sodium métallique par la réduction du peroxyde de sodium au contact du charbon de bois, du coke ou du graphite en un creuset porté à 300-400° c. Il y a formation de carbonate de soude et de sodium métallique qui se rassemble au-dessous du couvercle ainsi qu'aux parois du creuset. Mais la réaction est extrêmement violente et son exécution demanderait à être modifiée, si jamais elle devait avoir lieu sur une grande échelle.

En faisant agir dans les mêmes conditions du carbure de calcium sur le peroxyde la réaction est encore bien plus violente.

#### Dérivés sulfureux de la quinine et de la cinchonine.

Ceux qui s'intéressent à la chimie des alcaloïdes du quinquina liront avec plaisir une étude de Kœnigs et Hœppner sur les dérivés de la quinine et de la cinchonine publié dans le n° du 26 oct. des *Berichte der deutschen chemischen gesellschaft*. Les auteurs décrivent des corps qui se forment par l'addition d'acide sulfureux à la molécule de ces alcaloïdes.

EUGÈNE ACKERMANN.

### BIBLIOGRAPHIE

#### Analyse microchimique et spectroscopique

par M. Pozzi-Escot.

Le livre de M. Pozzi-Escot, qui vient de paraître dans la collection de l'Encyclopédie des Aide-Mémoire Léauté, est un résumé pratique des travaux qui ont paru en France et à l'étranger sur les réactions microchimiques et leurs applications aux recherches qualitatives.

En analyse microchimique un précipité est caractérisé par sa condition de précipitation, sa couleur, et la forme cristalline. Beaucoup de réactions observées au microscope sous un grossissement de 200 diamètres présentent une grande sensibilité et permettent de décèler et de caractériser.

ser des traces de corps qui pourraient échapper à l'analyse par voie humide ou nécessiteraient l'emploi des fortes quantités de matière et de longues manipulations.

Dans la première partie de son livre, M. Pozzi-Escot expose la technique très simple de l'analyse microchimique, l'action des réactifs spéciaux, les réactions caractéristiques, une marche analytique systématique et il montre le parti que le chimiste peut tirer de ce genre d'analyse en donnant en exemple l'application de cette méthode à l'examen des eaux minérales, des alliages, des terres rares, etc. La seconde partie de l'ouvrage est consacrée à un exposé sommaire de l'analyse spectroscopique.

M. Pozzi-Escot nous permettra de lui signaler une lacune, qu'il serait très intéressant de combler dans la prochaine édition de son livre ; c'est l'application des réactions microscopiques à la caractérisation des alcaloïdes. Par l'étendue microchimique d'un certain nombre de picrates d'alcaloïdes, M. Popoff a montré en effet (*Documents du laboratoire de toxicologie*, 1891) le parti qu'on peut tirer de ces réactions en Analyse toxicologie. Ce sujet mériterait de faire l'objet d'études particulières, sur lesquelles nous appelons l'attention de M. Pozzi-Escot.

FERDINAND JEAN.

**Le cidre**, par X. ROCQUES, (*Encyclopédie des aide-mémoire Léauté*).

Le cidre est la boisson hygiénique par excellence des ouvriers tels que verriers, chauffeurs, métallurgistes, etc, qui par leur genre de travail sont exposés à séjourner dans milieux à température élevée : il serait donc très important de développer la production du cidre en France, de façon à ce que l'ouvrier puisse trouver, à bon marché, une boisson hygiénique lui permettant d'étancher sa soif et de subvenir à l'évaporation cutanée causée par le voisinage du feu, sans l'exposer à devenir alcoolique, comme cela arrive par l'abus du vin, ou mou et lourd, par l'absorption de petites bières.

L'aide mémoire sur le cidre, de M. X. Rocques, expose avec une grande compétence, toutes les raisons qui militent en faveur du développement des brasseries de cidre en France, non seulement pour la production des cidres mousseux de grande qualité, qui constituent une sorte de boisson de luxe ; mais surtout pour la production de petits cidres sains d'un prix peu élevé, comme la boisson qui sert aux populations normandes et bretonnes.

Les poires et les pommes desséchées, dits fruits évaporés, dont la production a pris une importance considérable aux Etats-Unis, en Australie, pourraient venir en appoint comme matières premières à nos cidreries, en attendant que la promiculture ait pris le développement qu'elle doit atteindre.

La préparation de mout de pommes et poires, très concentrés, pouvant être expédiés à peu de frais loin des centres producteurs de pommes, pour être mis en fermentation au moment opportun en vue de l'obtention, en toutes saisons,

de cidre doux mousseux, très appréciés de la masse du public, contribuerait aussi au développement de la consommation du cidre.

L'Aide-Mémoire de M. Rocques résume nos connaissances actuelles sur l'industrie du cidre. La culture rationnelle des fruits à cidre, la fabrication du cidre, ses maladies, son analyse, ses fraudes, sont l'objet des principaux chapitres.

Le livre contient deux chapitres que liront particulièrement, avec intérêt et avec fruit nos industriels ; ce sont ceux qui ont trait à la fabrication du cidre en Allemagne et à l'industrie, aux Etats-Unis, des fruits évaporés.

Cet aide-mémoire, rempli de documents intéressants, rendra de grands services aux cultivateurs, aux industriels et aux chimistes ; ils y trouveront traités avec une grande compétence tous les sujets qui peuvent les intéresser sur la question du cidre.

FERDINAND JEAN.

**Carnet-Agenda du Photographe**, à l'usage des Amateurs et des Professionnels, par Georges BRUNEL, 1 vol. in-16 de 350 pages avec figures et planches, cartonné 4 fr.

Alors que les ingénieurs, les électriciens, les géomètres, les architectes, les chimistes, les astronomes, les médecins ont des annuaires, des aide-mémoire très complets et très pratiques, qui leur rendent les grands services, les photographes seuls ne pouvaient consulter un volume qui renfermât tous les renseignements dont ils ont besoin journellement. Sitôt que le photographe, amateur ou professionnel, se trouvait en présence d'une difficulté, d'un insuccès, il lui fallait chercher dans sa bibliothèque, sans résultat le plus souvent.

Il fallait trouver le moyen de réunir dans un volume, de petit format, portatif, tous les renseignements les données, les formules, éparses dans les centaines d'ouvrages parus sur la matière.

M. Georges Brunel, s'est chargé de ce travail considérable. Réunissant à ses connaissances scientifiques, une grande érudition pour tout ce qui concerne la photographie, auteur de nombreux ouvrages de science et de vulgarisation très estimés, M. G. Brunel était tout désigné pour mener à bien cette œuvre très laborieuse.

Les Photographes scientifiques professionnels, amateurs, débutants trouveront dans ce volume l'indication utile ou la recette désirée avec une grande rapidité, grâce à la division de l'ouvrage et à la table alphabétique extrêmement détaillée.

Pour éclairer le texte et reposer l'œil des tableaux et des formules, on a inséré *seize belles planches hors-texte* : on aura ainsi l'agréable et l'utile. Enfin, comme innovation à signaler aux touristes photographes, nous ne saurions trop recommander les indications relatives aux *sites à photographier*, et aux *laboratoires à la disposition des amateurs* dans les *hôtels*.

Enfin comme avantages matériels, les lecteurs trouveront à la fin ce volume pour une **centaine de francs** de *bons primes* qui sont délivrés *gratuitement* et les conditions

sans précédent d'un concours de photographie qui comporte près de quatre cents francs de prix !

## BREVETS D'INVENTION

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

291 284 — 29 juillet 1899 — Wielgolaski — **Procédé de séparation de substances de poids spécifique différent et finement divisées, tenues en suspension dans un liquide ou bien dissoutes en parties dans ce liquide.**

Jusqu'à ce jour quand on se trouvait en présence de substances finement divisées, de poids spécifique différent, ou bien il était absolument impossible de les séparer par voie mécanique, ou bien il fallait alors employer des procédés très compliqués.

La séparation, par exemple, de corps finement divisés (soumis à un lavage) au moyen d'un appareil centrifuge, est pour ainsi dire impossible avec les procédés ordinaires.

L'inventeur a eu précisément pour but la réalisation de cette séparation au moyen d'un centrifuge ; ce procédé est caractérisé par ce fait que le liquide tenant les substances en suspension et un second liquide (eau) sont amenés dans le centrifuge sous la forme de deux courants séparés et mis en contact de manière que la premier courant pénètre dans le courant d'eau lorsque celui-ci se déplace dans un canal, en se dirigeant vers l'axe de rotation. Sous l'action simultanée de la force centrifuge, dirigée extérieurement, et du courant d'eau dirigé intérieurement, il se produit une séparation telle que les particules lourdes se frayent un chemin vers l'extérieur contre le courant d'eau, tandis que les parties légères sont entraînées intérieurement avec l'eau, même lorsqu'elles sont plusieurs fois plus lourdes que l'eau.

Ce procédé peut être également utilisé pour la séparation de corps tenus en suspension et d'autres dissous dans un liquide ainsi que dans de nombreuses autres branches de l'industrie.

Il faut faire varier les dimensions suivant la différence des poids spécifiques, afin de produire une vitesse d'écoulement convenable.

291 471 — 4 août 1899 — Eberle — **Procédé pour la fabrication des composés d'oxyde de chrome organiques complexes.**

Lorsqu'on fait agir sur l'acide chromique des corps polyhydroxylés, il ne se produit qu'un faible dégagement d'acide carbonique, qui n'a même pas lieu avec un fort excès de matière organique. De plus, il ne se forme ni acide formique, ni acide acétique, mais des solutions jaunes-brunâtres qui, après avoir reposé quelques temps (de 8 à 10 jours) prennent une nuance verte très pure et une consistance solide.

Les produits de réaction du même genre peuvent s'obtenir avec d'autres produits polyhydroxylés que la glycérine ; par exemple, les produits de la famille des sucres (mélasse), des dextrines, des amidons. Pour la glycérine et le sucre, il faut refroidir pendant la réaction ; pour les derniers produits nommés, un court chauffage de 80 à 90° centigrades est nécessaire.

Les produits verts, finalement obtenus, ont donc une façon caractéristique de se comporter, qui permet de reconnaître que la marche de la réaction est en principe différente de celle indiquée ci-dessus.

La masse de réaction, difficilement soluble dans l'eau l'est facilement, au contraire, dans une solution alcaline ; la solution reste claire lorsqu'on la fait longuement bouillir, ce qui prouve déjà la présence de composés chromiques complexes.

Le produit de réaction est facilement soluble dans les acides minéraux dilués et dans les acides organiques forts ; il suffit, par exemple, pour dissoudre le produit de réaction de prendre une quantité d'acide sulfurique égale à 1/8 du poids qui serait nécessaire pour transformer l'oxyde de chrome en sulfate de chrome :



Une solution verte, ainsi obtenue, ne change pas de couleur même après plusieurs mois de repos et les alcalis n'ont de même aucune influence perceptible sur elle.

En diluant beaucoup la solution, elle ne se modifie pas.

Si, cependant, l'on chauffe la solution diluée à la température de l'ébullition, il se détermine, peu de temps après, un trouble et un fort précipité d'oxyde hydraté de chrome.

La même chose se produit aussi à froid sous l'influence d'un excès d'ammoniaque et d'ammoniaque sulfurée sur une solution récemment établie. Cette solution se transforme de telle façon que les deux réactifs cités n'ont plus sur elle aucune influence à froid ; bien plus, le précipité ne se produit qu'après un long chauffage.

Les alcalis terreux, comme leurs carbonates, donnent à froid du sulfate alcalino-terreux blanc et un fort précipité vert.

Avec la glycérine se forment, sous une influence tempérée d'acide chronique, des corps de caractère aldéhydique et acide. On en démontre la présence par la propriété qu'ont les produits de réaction de réduire facilement la solution de Fehling, aussi bien que par le précipité d'un sel de baryum facilement soluble, en chauffant la masse de réaction avec un carbonate de baryte.

L'acétate de phénylhydrazine, en présence d'une solution d'acide sulfurique, donne naissance à un produit de réaction d'un jaune intense, lequel, après des traitements répétés au benzol froid et l'élimination des parties foncées qui s'y trouvent, est dissous à chaud dans du benzol et y cristallise ensuite en petites feuilles jaunes ayant 169° comme point de fusion, et que l'on doit classer parmi les oxazones.

291 543. — 7 août 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour alcoyler les dialcoylrhodamines.**

Les éthers alcoyliques des acides alphysulfoniques, comme les éthers de l'acide p-toluènesulfonique, facilement obtenus du chlorure de l'acide p-toluènesulfonique, réagissent aisément avec les dialcoylrhodamines.

Le produit de réaction, ainsi obtenu, est contrairement à celui donné par l'action des éthers alcoyliques des acides alcoylsulfoniques sur les dialcoylrhodamines, entièrement insoluble dans l'eau.

Ce produit a d'abord été considéré comme le para-toluènesulfodialcoylrhodamine correspondant au p-toluènesulfomonoéthylamide, d'autant plus que, par analogie avec d'autres éthers, l'amide correspondant aurait dû résulter d'un éther p-toluènesulfonique et d'une amine secondaire.

En réalité, le produit de réaction représente le p-toluènesulfonate de l'éther alcoylique de la dialcoylrhodamine (rhodamine 6 G), sel qui est insoluble dans l'eau; en le décomposant avec de la soude caustique froide, on peut facilement obtenir l'éther libre et, de celui-ci, le chlorhydrate facilement soluble.

*Exemple I.* — 40 parties de diéthylrhodamine-base et 20 parties d'éther méthylique de l'acide toluènesulfonique sont chauffées à 100°C pendant 2 heures. Le produit de réaction, devenu dur et finement pulvérisée, est trituré avec de la soude caustique froide. La base, ainsi libérée, est filtrée et lavée avec de la soude caustique diluée et transformée ensuite en son chlorhydrate. En le traitant par de l'acétate de soude, de petites quantités de dialcoylrhodamine non transformées sont enlevées.

*Exemple II.* — 40 parties de diméthylrhodamine-base, 20 parties de benzène-sulfonate d'éthyle sont chauffées à 100°C. pendant 2 heures; du mélange formé, l'éther de la rhodamine est retiré comme précédemment.

291 328. — 1<sup>er</sup> août 1899. — **Okell. — Perfectionnements dans la fabrication des produits explosifs.**

Voici les principales revendications de ce brevet :

1<sup>o</sup> Fabrication de poudres composées principalement de nitrocellulose avec un procédé pour enrober et lisser les grains de poudre, ce procédé consistant à enduire en premier lieu les grains en question de collodion et à enlever le dissolvant en excès, à condenser ou comprimer ensuite la poudre et à l'enduire finalement de paraffine;

2<sup>o</sup> Fabrication de poudre de chasse composée principalement de nitrocellulose, emploi d'une nitrocellulose sans structure en combinaison avec un liquide adhésif ou agglutinatif comme, par exemple, une solution de gomme adhésive à la place d'un agent ou dissolvant gélatinisant;

3<sup>o</sup> Fabrication de poudre composée principalement de nitrocellulose, nitrification répétée de la poudre après granulation.

Lissage de la poudre dans des tambours ou autres récipients appropriés, en ajoutant, pour 100 parties environ de poudre, 1 partie de paraffines en raclures minces. A la place de paraffine, on peut aussi employer une quantité correspondante de stéarine ou autre hydrocarbure lourd, analogue; le collodion ordinaire peut encore être remplacé par des succédanés connus. L'essentiel est que les grains de poudre, faits d'une manière éminemment explosive, soient enveloppés en premier lieu d'une pellicule dense cohérente de matière moins explosive, puis comprimés et finalement enveloppés d'une pellicule extérieure lisse et imperméable, qui brûle lentement.

291 677. — 11 août 1899. — **Société Kalle et C<sup>ie</sup>. — Procédé de préparation de composés de iodol albuminoïdes.**

Ces composés de iodol et d'albumine contiennent le iodol sous forme de combinaison chimique, car il est impossible de séparer mécaniquement ces nouveaux composés en leurs éléments constituants.

*Exemple I.* — 100 gr. de blancs d'œuf de poule purs sont dissous dans :

500 cc. d'eau; à cette dissolution, on ajoute :

20 gr. de iodol dans :

200 cc. de lessive de soude à 5-6 0/0; puis, immédiatement après, la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la neutralisation. La coagulation commence aussitôt et, en agitant vivement, elle est terminée au bout de quelques minutes. Le iodol albuminoïde, précipité sous forme de flocons, est filtré, bien lavé à l'eau avec un peu d'alcool, comprimé et finalement séché à une température modérée. La poudre, obtenue par broyage après la dessiccation, est légèrement colorée en jaune, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, ainsi que dans les autres dissolvants ordinaires. Ce n'est qu'en le chauffant longuement avec des alcalis étendus que le nouveau composé se dissout clairement.

Au lieu de l'albumine des œufs, on peut également employer d'autres albumines naturelles, solubles dans l'eau, telles que l'albumine du sérum, du lait, etc.

*Exemple II.* — 100 gr. d'albumine sont dissous dans :

500 cc. d'eau; puis on y ajoute :

200 cc. de lessive de soude à 5-6 0/0. La masse se fige presque aussitôt sous forme d'une gelée qui se redissout si on la chauffe. Lorsque la masse est redevenue liquide, on y verse une solution de :

20 gr. de iodol dans :

100 cc. de lessive de soude (5-6 0/0 NaOH) et 100 cc. d'eau et on neutralise avec de l'acide chlorhydrique. Le produit se sépare sous forme de gros flocons; pour le reste, le procédé est le même que pour l'exemple I.

Le produit, préparé suivant l'exemple II ne diffère du premier qu'en ce qu'il se dissout plus facilement et plus rapidement dans les liqueurs alcalines, lorsqu'on a soin de chauffer. En plus des albumines naturelles qui se coagulent et sont solubles dans l'eau, on peut également employer, par ce procédé, les albumines naturelles ou déna-

turées, qui sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides ou dans les alcalis et qui peuvent de nouveau en être précipitées par neutralisation.

Les proportions ci-dessus indiquées, dans les exemples cités peuvent être considérablement variées, sans pourtant modifier le résultat final.

291 621. — 9 août 1899. — **Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.**

On peut obtenir par alcoylation alcaline ou neutre des rhodols et de leurs éthers, des matières colorantes entièrement solides au savon et qui se distinguent bien des éthers des rhodols.

*Exemple I.* — 20 parties de diméthylrhodolsulfate, 25 parties de carbonate de soude calciné, 30 parties de diméthylsulfate sont laissées en repos pendant quelque temps ou chauffées à 100°C pendant une heure. La fusion, devenue dure, est précipitée et triturée avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique ou du sel marin. Le chlorhydrate du colorant, précipité au moyen de sel marin, est très soluble dans l'eau, beaucoup plus que celui de l'éther de rhodol.

Si, au lieu du diméthylsulfate, on emploie un alcool halogéné, il est préférable de se servir d'un dissolvant tel que l'alcool.

*Exemple II.* — 40 parties du chlorhydrate de l'éther éthylique du diméthylrhodol, 20 parties de carbonate de soude, 30 parties de diméthylsulfate sont chauffées à 100° pendant quelque temps.

La matière colorante est retirée de la fusion comme il est décrit ci-dessus.

*Exemple III.* — 40 parties du chlorhydrate de l'éther éthylique du diméthylrhodol, 20 parties de carbonate de soude, 30 parties de diéthylsulfate sont chauffées à 100° pendant quelque temps.

La matière colorante est retirée de la fusion comme précédemment.

*Exemple IV.* — 20 parties de diéthylrhodolsulfate, 25 parties de carbonate de soude calciné, 30 parties de diméthylsulfate sont chauffées à 100° pendant quelque temps.

La matière colorante est retirée de la fusion comme il est dit ci-dessus.

291 612. — 9 août 1899. — **Flax. — Nouveau cuir factice dit « finoléum » et son procédé de fabrication.**

Parmi ses propriétés, le nouveau produit présente celles d'être excessivement bon marché, de résister aussi bien aux efforts de traction qu'aux efforts de compression, etc., d'être absolument imperméable et, enfin, d'être très souple ou très rigide suivant les proportions usitées pour les substances qui entrent dans sa composition et selon le mode général de sa fabrication.

En principe, le produit est formé d'un tissu de jute, de

déchets de coton, de laine, de poils etc..., à mailles plus ou moins serrées, qui est trempé et enrobé dans un mélange à l'ébullition de :

Colle de gélatine . . . . .	30 parties
Cérésine . . . . .	20 —
Suif . . . . .	40 —
Eau . . . . .	600 —

Le tissu est laissé, pendant une heure environ, dans le mélange ci-dessus qui est effectué dans un appareil spécial, de forme appropriée, qui est constamment remué et malaxé.

Après le temps voulu, le tissu, qui s'est imprégné du mélange, est sorti de l'appareil et soumis à une pression mécanique convenable par l'emploi, soit d'une presse, soit d'un laminoir, etc... Après quoi, il est séché à l'air libre ou à l'étuve.

Le tissu, ainsi enrobé, est non seulement résistant, mais il est incorporé intimement au mélange et constitue avec lui une sorte de cuir feutré, doué de propriétés remarquables.

Ce tissu peut être employé industriellement pour remplacer le cuir naturel, le linoléum et tous autres produits similaires.

291 821. — 17 août 1899. — **Cross et Remington. — Perfectionnements dans la production de l'amidon et des matières saccharines.**

On réduit le fruit du marronnier d'Inde à l'état pulpeux en vue d'en extraire l'amidon.

Lorsque les marrons d'Inde sont frais, on peut les broyer dans un broyeur ordinaire; mais, si les marrons d'Inde sont secs, on les casse d'abord à l'aide de cylindres, puis on les fait macérer dans de l'eau à une température de 38 à 54°C, de préférence en présence d'une petite quantité d'acide sulfureux, suffisante pour empêcher ou retarder la fermentation.

Après macération, le liquide est soutiré et mis de côté pour un traitement subséquent afin de convertir les hydrates de carbone dissous en hydrates fermentescibles: les marrons d'Inde sont alors lavés une ou plusieurs fois à l'eau et broyés à l'état humide. Dans certains cas, il faut faire macérer à nouveau le produit broyé en vue de l'amollir davantage.

Lorsque les marrons sont broyés à l'état frais, la pulpe est traitée à l'eau froide afin de dissoudre les hydrates de carbone solubles; dans ce but, on l'agite avec de l'eau et on laisse déposer le mélange, puis on tire le liquide au clair et on le met de côté pour un traitement subséquent. Le résidu est ultérieurement traité de la même manière, tant que l'hydrate de carbone soluble peut être obtenu économiquement.

Après un broyage ou une macération et un broyage suffisant, l'amidon est séparé de la pulpe à la manière ordinaire.

La pulpe est malaxée avec de l'eau fraîche et le liquide, contenant l'amidon en suspension, est versé à travers un tamis à mailles fines dans un bac décanteur, où il est abandonné jusqu'à ce que l'amidon soit déposé.

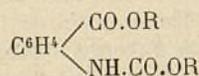
Le dépôt, qui n'est autre que de l'amidon commercialement pur, est traité à la manière ordinaire pour l'amener sous la forme marchande.

Le résidu pulpeux, retenu par le tamis à mailles fines, est mélangé avec les solutions d'hydrates de carbone solubles, obtenues à l'origine par la macération; puis, le mélange est additionné d'environ 20/0 en poids d'acide sulfurique; ensuite, on fait bouillir le tout pendant deux ou trois heures dans des chaudières convenablement doublées.

On neutralise le produit par l'addition de craie et on le laisse déposer jusqu'à ce qu'il soit clair. C'est une liqueur saccharine que l'on peut concentrer plus ou moins ou que l'on peut faire fermenter immédiatement par l'addition de levure, puis la distiller pour en extraire l'alcool.

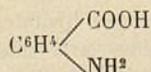
291 881. — 19 août 1899. — **Société Farbenfabriken vorm Friedr. Bayer.** — **Procédé pour la préparation de l'acide anthranilique et de dérivés de cet acide.**

Les phtalimides halogénées se prêtent d'une manière merveilleuse à la préparation de dérivés orthosubstitués, très précieux, de la série du benzène. En faisant agir, par exemple, des solutions alcooliques d'alcoolates alcalins sur les phtalimides halogénées, ces dernières sont transformées en éthers diacyliques de l'acide carboxyanthranilique, possédant la formule suivante :

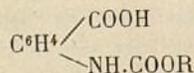


(R signifiant un radical alcoylé quelconque).

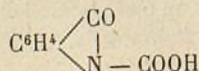
En chauffant ces éthers avec des hydrates de métaux alcalino terreux, par exemple avec de l'hydroxyde de baryum, etc..., on arrive à l'acide anthranilique :



tandis que ces éthers, traités avec des solutions alcooliques d'alcalis, fournissent des acides carboxy-alcoylanthraniliques de la forme suivante :



Par traitement de ces dernières substances avec du chlorure d'acétyl, on arrive à l'acide isatoïque, de la formule suivante :



Voici comment l'on opère cette dernière transformation : on chauffe, pendant environ quelques heures, sur le bain marie, un mélange préparé de 10 kg. de l'acide carboxyéthylanthranilique avec 30 kg. de chlorure d'acétyl.

Ensuite, on chasse le chlorure d'acétyl par distillation et on purifie, de la manière connue, l'acide isatoïque ainsi obtenu.

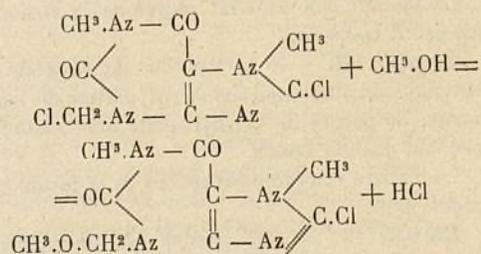
La réaction a lieu, d'une manière analogue, si l'on remplace le chlorure d'acétyl par d'autres halogénures d'acides ou si, au lieu de l'acide carboxyméthylanthranilique, on emploie d'autres acides carboxy-alcoylanthraniliques.

291 644. — 10 août 1899. — **Raison commerciale : C. F. Bœhringer et Söhne.** — **Procédé de fabrication de dérivés de la caféïne résultant de substitutés dans le radical méthyle de l'atome (3).**

On peut obtenir facilement des dérivés de l'oxychlorocaféïne en faisant agir sur la dichloro-3-8-caféïne des alcools tels que l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, au lieu de l'eau.

Les éthers alcooliques (éthers oxydes) de l'hydroxychlorocaféïne, ainsi obtenus résistent à l'action de l'eau et peuvent être facilement isolés, grâce à la tendance qu'ils ont à bien cristalliser.

En faisant agir, par exemple, de l'alcool méthylique, on obtient la méthoxy-3-chloro-8-caféïne; la formation de ce corps a lieu suivant l'équation :



L'action de l'alcool éthylique se produit d'une façon analogue.

Dans ces chlorocaféïnes substituées, il est possible de remplacer encore l'atome de chlore, qui est lié à l'atome de carbone (8), de la même manière que dans la chlorocaféïne ordinaire, par de l'hydrogène, du méthoxyle, de l'éthyle, de l'oxydryle ou par le radical amido, et il devient ainsi possible de préparer toute une série de nouveaux dérivés de l'acide urique et de la xanthine.

En faisant agir, par exemple, du méthylate de sodium sur la méthoxy-3-chloro-8-caféïne, obtenue par l'action de l'alcool méthylique sur la dichloro-3-8-caféïne, il se forme facilement de la diméthoxy-3-8-caféïne.

Dans les détours que la réaction suit pour arriver à ce composé oxyméthylé, l'atome de chlore (8) est, comme dans la chloro-caféïne elle-même, remplaçable par de l'oxydryle.



tion est lessivé à l'eau bouillante ; la solution d'oxalate de soude obtenue est bouillie avec du lait de chaux et l'oxalate de chaux, ainsi formé, est décomposé par l'acide sulfurique.

292 203 — 3 septembre 1899. — Léon Cerf. — **Obtention d'un dérivé ammonié du phène-1-2-méthylol-sulfonide très soluble dans l'eau et d'un emploi industriel plus facile que celui du produit de base.**

Dans une partie de phène-1-2-méthylolsulfonimide additionnée de deux parties d'eau, on fait passer un courant de gaz ammoniac chimiquement pur et parfaitement débarrassé des produits empyreumatiques qu'il contient généralement.

Si l'on a soin d'agiter le mélange, on constate que la dissolution complète du phène-1-2-méthylolsulfonimide s'opère très facilement.

Lorsque la dissolution est complète, on chasse l'excès d'ammoniac par la chaleur et l'on obtient une dissolution concentrée qui doit être inodore.

Le corps formé n'est pas un sel, mais un dérivé ammonié du corps initial ; il en a, non seulement toutes les propriétés, mais il présente en plus une solubilité extrême qui facilite son emploi industriel dans une large mesure.

Le dérivé ammonié cristallise en prismes quadratiques et fond vers 220° en se décomposant.

L'inventeur a donné à ce corps le nom de « *sucramide* ».

292 151 — 30 août 1899. — Société dite : **Actien Gesellschaft für Anilin-Fabrikation.** — **Procédé de production de matières colorantes appartenant à la série de l'acridinium.**

L'acétylamidotolunaphtraclidine, décrite dans le brevet français n° 280 164 (1898), est mise en suspension dans du chloroforme ou du benzène et chauffée en vase clos avec la quantité calculée d'odure ou de bromure d'éthyle, à 140-150°, pendant 3 à 4 heures. Après refroidissement, les cristaux d'un brun-rouge sont redissous dans de l'eau ; on ajoute à cette solution du carbonate de soude ou de l'ammoniac, afin de précipiter de petites quantités de l'acétylamidotolunaphtraclidine inaltérée ; on filtre, on rend acide la solution orangée et on précipite le colorant à l'aide de l'acide bromhydrique, du bromure ou de l'iode de sodium, du nitre ou du sel marin.

On obtient ainsi les sels correspondants du dérivé de l'acridinium formés sous forme d'une poudre cristalline orangée.

Ces sels à l'exception de l'iode, sont aisément solubles dans l'eau.

Le colorant cristallise de préférence dans l'alcool, où il ne se dissout que difficilement à froid.

La solution aqueuse orangée de l'acétylamidotolubrométhyl-naphtraclidinium n'est pas altérée par addition d'ammoniac ou de carbonates alcalins. La soude caustique, au contraire, précipite la base du colorant sous forme d'un

précipité rouge qui se dissout dans l'éther avec une coloration d'un rouge-violet.

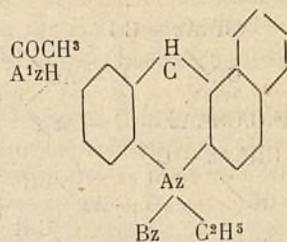
Par la saponification du dérivé acétylé à l'aide d'un acide minéral dilué, il se forme l'amidotolubrométhyl-naphtraclidinium. Ce produit est aisément soluble dans l'eau avec coloration orange-rougeâtre.

De cette solution, la base rouge du colorant n'est séparée par précipitation qu'à l'aide de la soude caustique.

Le colorant cristallise dans l'alcool en larges lamelles rouges groupées en formes d'étoiles. La base libre se dissout aisément dans l'éther avec coloration rouge et fluorescence verte.

L'acétylamidotolubrométhyl-naphtraclidinium teint le coton mordancé au tanin en jaune orangée ; le dérivé amidé libre fournit des nuances très claires d'une rouge orangé.

II. En remplaçant l'acétylamidotolunaphtraclidinium par l'acétylamidonaphtraclidine, on obtient un dérivé de l'acridinium représenté par la formule :



Ce produit se dissout aisément dans l'eau avec coloration jaune. La base n'est séparée de cette solution qu'à l'aide d'un alcali caustique. Elle constitue un précipité faiblement rouge, presque insoluble dans l'éther.

Le produit amidé, obtenu par la saponification du dérivé acétylé, forme des sels aisément solubles dans l'eau avec coloration rouge. Le produit acétylé teint le coton mordancé au tanin en jaune. Le produit amidé libre fournit des nuances écarlates.

III. — L'amidotoluphénylnaphtraclidine, peut être transformée, de la manière connue en un dérivé acétylé constituant une poudre faiblement jaune, fusible à 255-256°, soluble dans le chloroforme. En traitant ce produit par le bromure d'éthyle à 160-170°, on obtient avec quelques difficultés le dérivé, correspondant de l'acridinium. Ce produit a des propriétés analogues à celles des dérivés décrits dans les exemples précédents.

La base acétylée se dissout dans l'éther avec coloration violette ; le produit amidé libre se dissout avec coloration d'un rouge-violet. Le produit acétylé teint le coton mordancé au tanin en jaune orangé ; le produit amidé libre fournit des nuances très claires d'un rouge orangé.

292 014 — 24 août 1899. — Badoil. — **Procédé d'extraction du lignin et autres matières de la tige du lin.**

Le problème à résoudre consiste à obtenir ensemble la

filasse, le lignin et les autres matières ; gomme-résine, acides gras, soude 50/0 et 20/0, produit des graines échappées à l'égrenage, sans rien altérer.

On arrive à ce résultat en employant l'eau savonneuse à raison de 8 kg. de savon par rapport à 100 kg. de tiges, pour un bouillon de deux à trois heures, entre 70 et 80°, dans un récipient autoclave muni d'un fort robinet ou porte de vidange.

Le bain terminé, si le bouillon est destiné à la distillerie il sert à un deuxième bain.

Si le bouillon doit être évaporé, le second bain se fait de toutes pièces.

L'évaporation doit avoir lieu par le vide, à aussi basse température que possible, pour éviter l'oxydation de la résine et la saponification des carbonates ; à l'air libre, il se produit un noir intense (cette couleur peut être utilisée avec addition de noir de fumée ou d'os dans la fabrication des encres, cirages, etc.). Il serait utile aussi de ne pas se servir d'eaux calcaires, qui forment des résidus et d'employer les vapeurs condensées et l'eau d'évaporation.

Le rendement, dans de bonnes conditions, atteint 60 0/0, (600 kg. par tonne de lin) ; car, s'il est vrai qu'il faut déduire industriellement 3 0/0 d'herbes étrangères et 10 0/0 d'humidité, le produit à l'état marchand, augmenté des résidus du savon, contient en eau les 43 0/0. Du côté de la distillation, les déchets ont une valeur appréciable.

Ce nouveau corps lubrifiant a la propriété de s'émulsionner avec l'oléine (dont il s'assimile même une faible partie), ce qui permet de dédoubler l'huile de lin dans tous ses emplois, facilite entre autres sa force de pénétration dans la corroirie en évitant les résinates, rend l'ensimage plus pratique, etc., etc.

Cette invention, mise en pratique, supprimerait les maladies contagieuses dans les localités environnant le rouissage actuel.

- 291 421 — 3 août 1899. — Prenzler. — Fermetures à autoclaves pour récipients sous pression.
- 291 522 — 7 août 1899. — Luckow junior. — Procédé pour la préparation directe par l'électrolyse de solutions ou de lessives caustiques et d'ammoniaque.
- 272 613 — 27 juillet 1899. — Vincent. — Certificat d'addition au brevet pris, le 29 novembre 1897, pour mode de préparation du cyanure de méthyle.
- 291 316 — 31 juillet 1899. — Société Kalle et Cie. — Procédé de préparation de matières colorantes diazoïques primaires.
- 291 318 — 31 juillet 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production d'acide nitroamidoanthraquinonesulfoniques.
- 291 359 — 1<sup>er</sup> août 1899. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Procédé pour la préparation de l' $\alpha$ -anilide de l'isatine et de l'isatine.
- 291 360 — 1<sup>er</sup> août 1899. — Manufacture lyonnaise de

matières colorantes. — Procédé pour la production de la 1-7-diamido-2-oxynaphtaline.

- 291 416 — 2 août 1899. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Procédé pour la préparation de l' $\alpha$ -anilide de l'isatine, de l'indigo pur et des mélanges d'indigo avec du rouge indigotique.
- 280 041 — 31 juillet 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 25 juillet 1898, pour procédé pour la préparation de l'indigo et de matières premières pour la préparation de l'indigo.
- 288 308 — 27 juillet 1899. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Certificat d'addition au brevet pris, le 21 avril 1899, pour procédé de production de leucobases de la série du triphénylméthane et leur transformation en matières colorantes.
- 288 561 — 29 juillet 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 6 mai 1899, pour procédé pour la préparation de colorants acides.
- 291 474 — 5 août 1899. — Société Heine et Cie. — Procédé pour l'obtention de parfums artificiels de fleurs.
- 291 337 — 1<sup>er</sup> août 1899. — Wolff. — Perfectionnements apportés aux cuirs vernis et dans les vernis employés pour ces cuirs.
- 291 355 — 1<sup>er</sup> août 1899. — Rieder. — Procédé pour teindre le cuir.
- 291 679 — 11 août 1899. — Société Deproit et Cie. — Produit destiné à être employé comme succédané des glucoses de gomme dans les usages industriels et alimentaires.
- 291 712 — 12 août 1899. — Philippe. — Système de filtre perfectionné.
- 291 756 — 14 août 1899. — De Bechi. — Perfectionnements dans la production de l'oxyde de zinc.
- 291 759 — 14 août 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour rendre stables les bases nitrosées.
- 291 620 — 9 août 1899. — Zsigmondy. — Procédé de fabrication de couleurs rouges brillantes en plusieurs nuances.
- 291 690 — 11 août 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour alcoyler les dialkoylrhodamines.
- 291 720 — 12 août 1899. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la production de matières colorantes pour coton.
- 291 767 — 16 août 1899. — Société Chemische Fabrik von Heyden Actien Gesellschaft. — Perfectionnements dans le procédé pour produire de l'indigo et ses produits de substitution.
- 291 649 — 10 août 1899. — Martin. — Nouveau feu d'artifice pour divertissements.
- 291 688 — 11 août 1899. — Société Davey, Bickford, Smith et Cie. — Système d'encartouche pour explosifs pour mines.

- 291 796 — 21 août 1899. — Sovignet. — Système permettant de se rendre compte du niveau du fulminant ou composé fulminant dans les détonations de mine et empêchant les accidents possibles au sertissage.
- 291 539 — 8 août 1899. — Kness. — Nouvelle méthode d'extraction de l'huile d'olives et, en général, de toutes les huiles de la série grasse et la transformation des résidus en ensimage, glycérine et alcool.
- 291 647 — 2 août 1899. — Nutini. — Bloc caustique au sublimé et à la glycérine pour toilette.
- 291 657 — 16 août 1899. — Le Roy. — Préparation de liquides dégraissants pour les cheveux.
- 291 753 — 14 août 1899. — Frankenstein et Lyst. — Perfectionnements dans la fabrication des tissus imperméables.
- 291 789 — 16 août 1899. — Martines. — Anibarro. — Système destiné à améliorer, conserver et vieillir naturellement, au moyen de la lumière, les vins et autres liquides.
- 291 576 — 8 août 1899. — Dolley. — Procédé de tannage.
- 291 610 — 9 août 1899. — Srpeck. — Nouveau procédé de fabrication de cuir chromé, à grain ferme et durable, se prêtant à l'application d'un dessin.
- 291 674 — 11 août 1899. — Maertens. — Procédé et appareil pour le traitement et le tannage des peaux.
- 291 893 — 21 août 1899. — Lyding. — Procédé de fabrication de goudron renfermant, à l'état de division extrême de l'oxygène à l'état naissant.
- 291 910 — 21 août 1899. — Acker. — Perfectionnements dans la fabrication de l'alcali caustique et du gaz halogène et appareil destiné à cette fabrication.
- 290 101 — 18 août 1899. — Magnier et Brangier. — Certificat d'addition au brevet pris, le 20 juin 1899, pour procédé de transformation du bois et de ses analogues : paille, ligneux, sciure de bois, etc., en dextrine, glucose et alcool.
- 266 99) — 16 août 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 mai 1897, pour procédé pour la préparation de nouveaux colorants bleues de la série de l'anthracène.
- 291 416 — 14 août 1899. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris, le 2 août 1899, pour la préparation de l' $\alpha$ -anilide de l'isatine, de l'indigo pur et des mélanges d'indigo avec du rouge indigotine.
- 291 943 — 22 août 1899. — Schulz. — Inflammateur électrique.
- 291 890 — 21 août 1899. — Provoyeur. — Procédé pour neutralisation des principes amers ou acidifiants désagréables contenus dans les substances végétales torrifiées ou non, employées d'ordinaire à l'état d'infusion ou de décoction et par l'extraction des principes utiles et aromatiques agréables, en vue d'obtenir un extrait concentré immédiatement employable.
- 291 931 — 22 août 1899. — Lebioda. — Système d'appareil perfectionné pour l'injection à haute pression en courant continu.
- 292 034 — 25 août 1899. — Menz et S'ponholz. — Soupape de réduction.
- 292 046 — 20 juillet 1899. — Société dite : A.-J. White limited. — Solutions de carbamides sucrées dans les corps gras, cires, résines et procédés de préparation de ces solutions.
- 292 099 — 28 août 1899. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Procédé pour la production de colorants basiques jaunes, de la série de l'acridine.
- 292 152 — 30 août 1899. — Société dite : Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de dérivés de l'acridinium.
- 292 175 — 31 août 1899. — Société Chemische Fabriken vorm. Weiler-Ter-Meer. — Procédé pour l'obtention de véritables matières tinctoriales bleu-verdâtres de la série du triphénylméthane.
- 266 999 — 28 août 1899. — Société Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 mai 1897, pour procédé pour la préparation de nouveaux colorants bleus de la série de l'anthracène.
- 292 085 — 28 août 1899. — Dnmont. — Système d'appareils pour l'extraction des huiles au moyen de leurs dissolvants.
- 292 074 — 26 août 1899. — Procédé pour purifier les jus sucrés.
- 292 148 — 30 août 1899. — De Pury. — Procédé de stérilisation du lait.
- 292 176 — 31 août 1899. — Wodon. — Etuve démontable pour la stérilisation des viandes.
- 299 122 — 20 août 1899. — Christian Eugène Lappe et Henry Lappe. — Perfectionnements dans la fabrication, le finissage et le lissage des cuirs.

## AVIS

Ne pouvant insérer, *in extenso*, ni résumer les brevets des industries latérales à la chimie, qui cependant peuvent intéresser nos abonnés et nos lecteurs, nous nous tenons à leur disposition pour leur envoyer, au prix de 5 francs, une copie complète (*sans dessins ni croquis*) de chaque brevet pris à Paris, mentionné dans ce numéro ou dans les numéros antérieurs. Accompagner chaque demande d'un mandat-poste.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

Laval, Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & C<sup>ie</sup>.