

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° 431.

TOME XI.

NOVEMBRE 1900

LA Chimie industrielle à l'Exposition de 1900

Les Produits organiques (1^{re} PARTIE)

PAR LÉON GUILLET

Nous diviserons cette étude en deux parties bien distinctes ; dans la première partie, nous parlerons des produits industriels ; dans la deuxième, des produits techniques.

L'industrie des produits organiques peut se subdiviser comme suit :

- 1° Stéarinerie et savonnerie ;
- 2° Goudron de houille et matières colorantes artificielles ;
- 3° Matières colorantes naturelles. Extraits de bois. Extraits tannants ;
- 4° Parfums artificiels ;
- 5° Produits pharmaceutiques organiques ;
- 6° Industrie de la cellulose ;
- 7° Petits produits organiques (non compris dans les classes précédentes).

C'est l'ordre que nous adopterons dans ce compte-rendu.

I. — Stéarinerie et Savonnerie.

Ces industries sont très dignement représentées dans toutes les sections de la classe 87.

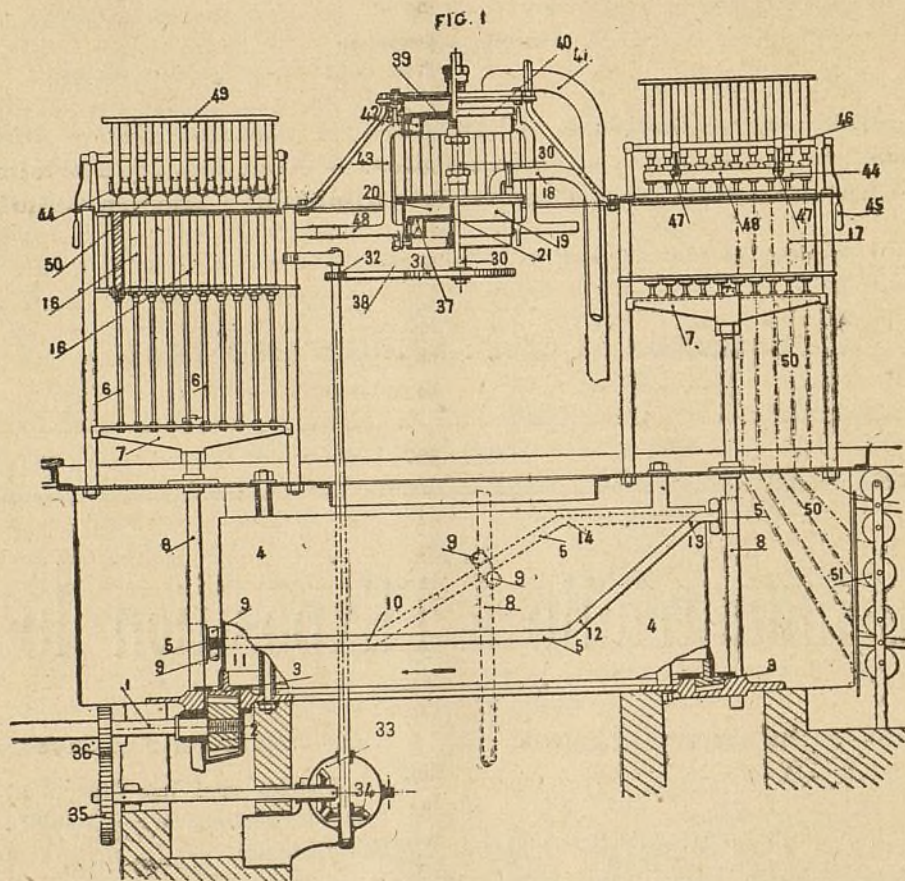
Section française. — La maison Fournier, qui occupe un vaste espace au rez-de-chaussée, nous montre une nouvelle machine continue à couler les bougies. Malgré les demandes réitérées que nous avons adressées à cette maison, nous nous sommes butés à un refus complet de renseignement. Nous nous sommes donc tournés du côté officiel et nous avons pu trouver le brevet au Ministère du Commerce ; nous en extraierons les passages les plus intéressants et montrerons les perfectionnements qui ont été accomplis depuis la création de cette machine.

L'on sait qu'une machine à couler les bougies consiste essentiellement dans un moule au centre duquel se trouve tendue la mèche et dans lequel on va couler la paraffine. Le fond du moule est formé par un petit piston, qui peut être repoussé par l'intermédiaire d'une tige. Supposons que l'on place à

côté les uns des autres un grand nombre de moules, 100 par exemple, et que toutes les tiges, formant repoussoir, soient réunies à une seule et même plaque; il suffira par un moyen mécanique quelconque de soulever cette plaque, au moment voulu, pour que le démoulage des 100 bougies ait lieu en même

temps. C'est le principe de la machine bien connue de M. Morane aîné.

Supposons maintenant un certain nombre de plateaux, et par conséquent de séries de moules, placés autour d'un axe et suivant des rayons équidistants d'une même circonférence; nous coulerons, par



exemple, la stéarine dans le plateau n° 1; l'ensemble de la machine étant soumis à un mouvement de rotation très lent, on peut admettre que ce plateau n° 1, passant à la place du plateau n° 2, sera soumis à un certain mouvement de soulèvement (par l'intermédiaire d'une came, par exemple) et que ce mouvement ira en s'accroissant jusqu'au moment où l'on aura le démoulage complet des bougies. En un mot, ce démoulage est continu et progressif. De plus, quand le dernier plateau sera venu à la pointure qu'occupait le n° 1, il recevra la charge de stéarine, et ainsi de suite. Voyons en détail comment M. Fourrier a réalisé cette machine: Un arbre 1 est mis directement en mouvement par un moteur quelconque, il agit par l'intermédiaire d'un pignon 2, sur

une crémaillère 3, disposée suivant la circonférence et au-dessus du tambour 4, de façon à mettre celui-ci en rotation continue autour de son axe. — Une nervure 5 est en saillie sur ce tambour; cette saillie affecte un tracé calculé pour produire le résultat suivant. Les vingt repoussoirs 6 d'une même boîte sont portés par un plateau 7, monté sur une tige 8, sur laquelle sont calés deux galets mobiles 9, qui embrassent la nervure 5. Lorsque le tambour 4 est mis en rotation, la nervure 5 se déplace entre les deux galets 9 et oblige ceux-ci et par suite la tige 8 et les repoussoirs 6, à monter ou à descendre suivant le tracé de la nervure 5, sur le tambour 4. C'est ainsi que si l'on considère le tracé indiqué aux dessins et en supposant que le tambour tourne dans le sens de

la flèche, le plateau 7 demeurera immobile et dans sa partie la plus basse, tant que la rotation du tambour 4 fera passer entre les galets 9, la partie de la nervure marquée 10, 11, 12, partie qui est horizontale. Au contraire, pendant le passage de la partie 12, 13, les galets 9 montent sur cette nervure ce qui fait monter la tige 8, le plateau 7 et les repoussoirs 6, qui chassent les bougies hors des moules. Le mouvement de rotation du tambour 4 continuant, la partie horizontale 18 à 14 de la nervure maintient les repoussoirs dans la partie haute. Enfin, lorsque la dernière partie 14, 10 de la nervure passe entre les rouleaux 9, ceux-ci redescendent et avec eux les repoussoirs qui vident les moules prêts pour une nouvelle coulée.

Autour de chaque groupe de moules 16, se trouvent des boîtes 17, qui, pour les besoins de la coulée, doivent être emplies successivement d'eau chaude et d'eau froide. En effet, au moment de la coulée, ces moules doivent être entourés d'eau chaude et, après la coulée, l'eau chaude doit être remplacée par de l'eau froide, afin d'activer la prise et le refroidissement des bougies. Pour obtenir un travail absolument automatique, l'inventeur a joint à la machine un distributeur d'eau chaude et d'eau froide fonctionnant de la façon suivante: Une canalisation 18 amène l'eau chaude dans une boîte de distribution 19; l'eau chaude arrive dans la chambre supérieure 20 de ce distributeur. La transmission marquée 30 à 36 met en mouvement le plateau 21. Ce plateau est percé de trous (37) qui correspondent aux conduits 38 et 48, lesquels amènent au moment voulu l'eau chaude dans les coffres 17, entourant les moules 16.

Lorsque le plateau tournant 21 ferme par sa partie pleine le passage 38, l'eau chaude ne peut pas passer dans les coffres 17. L'arbre 30 tournant d'une manière continue met en même temps en rotation le plateau distributeur 39, d'une boîte de distribution semblable 40, qui est superposée à la première et dans laquelle arrive la canalisation d'eau froide 41; l'orifice d'écoulement 42 conduit l'eau froide par le raccord 43 au même coffre 17. La vidange des coffres 17 se fait à la main, par le jeu d'un robinet pouvant être disposé à la partie inférieure de ces coffres.

Examinons le fonctionnement de la machine, en suivant le mouvement des repoussoirs du coffre placé sur la partie gauche de la figure.

Dès que l'on embraye l'arbre moteur 1, le tambour 4 se met en mouvement ainsi que la transmission du double distributeur d'eau.

A ce moment-là, les repoussoirs du coffre de gau-

che sont dans la position la plus basse possible. Les bougies faites dans la coulée précédente sont maintenues par les repoussoirs 44, à ce moment le réglage du distributeur est tel que c'est l'eau chaude qui s'écoule par les passages 38, 48, dans le coffre 17. (Dans la figure, on a supposé le coffre enlevé pour montrer les moules). On coule la matière dans les moules au centre desquels la mèche 16 est centrée par le procédé ordinaire. Aussitôt, après la coulée, l'eau chaude est évacuée.

L'eau froide arrive dans le coffre par l'intermédiaire des passages, 42, 43, 48. Pendant le temps nécessaire à la prise de la bougie, la partie horizontale de la nervure 5 laisse les repoussoirs à la partie basse; ils ne recommencent à se relever qu'après le temps voulu pour le refroidissement.

Les bougies sont ainsi extraites petit à petit des moules et les repoussoirs 6 les tiennent jusqu'au moment où elles sont prises par les pièces de repos basculantes 44.

Le jeu des pièces de repos 44, sur lesquelles viennent poser les bougies terminées, se voit à la partie droite du dessin. En agissant sur la poignée 45, on fait tourner l'axe 46 qui, par deux pattes 49, porte la traverse 48, sur laquelle sont fixés les godets taillés de façon à recevoir le nez des bougies. Ceci est représenté en coupe sur le côté gauche de la figure. On voit les bougies 49, que l'on séparera de l'appareil en coupant simplement les mèches 50, après la coulée et la prise de la série suivante.

Les galets 9 sont fixés à chacune des tiges 8, par une platine qui peut tourner autour de son centre de façon à rester normale à la nervure 5, quelle que soit l'inclinaison que prenne celle-ci.

On voit également sur la figure les bobines 51, portant les mèches 50; elles ne représentent rien de spécial.

Depuis ce premier brevet, qui date du 22 novembre 1893, certains perfectionnements ont été apportés à cette machine. Ces perfectionnements se trouvent décrits dans un certificat d'addition du 5 septembre 1894, dont nous extrayons les passages saillants:

M. Fournier fait d'abord remarquer que sa machine à faire les bougies pleines permet de fabriquer des bougies de longueur différentes, en modifiant très rapidement le réglage, et qu'elle donne aussi une grande économie par le fonctionnement automatique des eaux envoyées dans les moules et leur retour aux bâches d'alimentation. Dans la première machine, que nous avons décrite, le mouvement des repoussoirs est commandé par une nervure 5 qui est

en saillie sur un grand tambour 4. Dans une nouvelle disposition, ce même résultat est obtenu au moyen d'un secteur 5 monté sur une crémaillère circulaire. Le profil supérieur de cette came cylindrique correspond au tracé de la nervure sur le cylindre de la première machine. Alors la tige centrale du plateau porte-repoussoirs n'a plus qu'un seul galet, qui est soulevé aux moments voulus par la fabrication, par son roulement sur la came tournante. Le mouvement de descente de la tige centrale, et par suite des repoussoirs, est produit par le simple effet d'un contrepoids. Enfin les perfectionnements ont porté aussi sur la vidange automatique des coffres renfermant les moules et le rejet de ces eaux dans des bacs distincts où elles conservent leurs températures, ce qui permet de reprendre séparément l'eau chaude et l'eau froide pour une nouvelle utilisation.

Le distributeur d'eau dans les boîtes reste le même que dans la machine initiale.

Ce n'est pas là le seul perfectionnement apporté en stéarinerie par M. Fournier. Nous citerons le perfectionnement apporté à la fabrication des bougies creuses (Brevet 234.913, du 25 novembre 1893) : Dans les anciennes méthodes, la partie qui doit être laissée vide dans la bougie, est remplie par des tiges coniques qui forment noyaux. Sitôt que la bougie est figée et lorsqu'elle est encore tiède, on dégage les tiges et on les retire par la partie inférieure du moule. Puis, quand la bougie s'est refroidie et qu'elle a complètement achevé son retrait, on remonte alors les tiges qui ne peuvent plus alors s'engager dans la bougie que sur une faible partie de leur longueur, à cause du rétrécissement de l'ouverture et, comme l'on continue à les pousser, elles montent alors et entraînent avec elles les bougies qu'elles font sortir hors de leurs moules. La pression, que l'on exerce ainsi, tend à fendre les bougies. De plus, les tiges sont flexibles et les trous sont souvent excentrés.

Enfin, l'emploi des tiges coniques a un autre inconvénient, qui a une grande importance. Le cône formé par le trou est en sens inverse de celui de la bougie : le plus grand diamètre des trous correspond au plus petit diamètre de la bougie. On produit ainsi un affaiblissement important des parois.

Dans le procédé proposé par M. Fournier, on fait exécuter par deux organes absolument différents les deux fonctions de noyaux et de repoussoirs. De plus, on donne aux tiges constituant le noyau une forme prismatique de section régulière.

Dans un autre brevet (N° 246.947, du 27 avril

1895), le même industriel décrit un perfectionnement dans la fabrication des bougies dites fourrées ou robées. On sait que ces bougies sont composées d'une enveloppe mince en stéarine de belle qualité et d'un noyau en matière de qualité secondaire. Le principal procédé consistait à remplir les moules avec la matière destinée à former la robe, puis à renverser la machine après un certain temps, de façon à faire la matière qui reste encore liquide dans le centre du moule. Cette manœuvre finie, on coulait dans le vide ainsi formé l'acide gras constituant le noyau. Le grand défaut de cette fabrication réside dans la variation de l'épaisseur de la robe, cette variation provenant de la fabrication même.

Dans le procédé Fournier, la robe est coulée dans un mandrin métallique, qui est dégagé au moment du refroidissement, en laissant un vide absolument régulier pour le coulage du noyau. Ce mandrin est animé d'un mouvement de montée et de descente à l'intérieur du moule.

La machine Fournier, qui est en action sous les yeux du public, attire un grand nombre de visiteurs. De plus, des tableaux donnent des chiffres de statistique intéressants. Nous en extrayons les suivants : Consommation de la France

en bougies.....	56.000.000	de paquets
Production de la maison		
Fournier pour la France.	21.000.000	id.
Production de la maison		
Fournier pour l'exporta-		
tion.....	15.000.000	id.
Production en Glycérine ...	2.500.000	kilos
id. en Oléine.....	9.000.000	id.

M. Doucet, successeur de M. Droux, expose une autoclave sphérique servant pour la saponification. Il y a fort longtemps que l'on a proposé de substituer aux autoclaves cylindriques des autoclaves sphériques. M. Doucet a perfectionné ces appareils en cherchant à avoir le minimum possible de rivures, et par conséquent de fuites, et à produire une agitation violente de liquides.

M. Droux ayant reconnu les nombreux avantages que présente l'agitation pendant la saponification, avait inventé un dispositif permettant de reprendre l'eau qui se trouve au fond des autoclaves et de la répandre sur la surface des matières grasses. Malgré ce perfectionnement, l'opération de la saponification était lente ; c'est ainsi que dans des appareils traitant 2.500 à 3.000 kilos, on n'obtenait la saponification totale qu'après 6 ou 7 heures. Dans l'appareil de M. Doucet, on produit une agitation très puissante

de la matière, au moyen d'un agitateur tournant à une très grande vitesse. Cet appareil permet de faire des saponifications complètes après 3 ou 4 heures de pression.

M. Petit expose un tableau qui a la prétention de représenter un nouveau mode de saponification, en fait, il ne dit rien du tout et l'auteur n'a pas répondu aux demandes de renseignements que nous lui avons adressées ; nous ne pouvons donc que reproduire la légende se trouvant autour de l'aquarelle présentée aux visiteurs : ce nouveau procédé permet d'obtenir 82 0/0 de corps concret et 18 0/0 d'acide oléique.

La maison Morane aîné expose toute la série des machines très perfectionnées dans la construction desquelles elle a su se faire une spécialité. Nous y voyons : les machines à couler, à rogner, à polir, à marquer, etc.

La maison Morane jeune a envoyé divers appareils employés en stéarinerie, et en particulier une presse à chaud, qui semble présenter quelque nouveauté. Mais nous n'avons pu encore obtenir les renseignements nécessaires sur cette machine.

L'exposition des produits qui se trouve au premier étage, renferme les jolies expositions de la maison Cusenberche, de la Société des Glycérines Distillées, de la maison Ruch, de la Société des Glycérines Pures et de la Stéarinerie et Savonnerie de Lyon.

Au point de vue savonnerie, l'exposition ne renferme aucune nouveauté marquante et l'on peut dire qu'à part de nombreux panneaux en savons de couleurs, dont quelques-uns fort artistiques, il n'y aurait absolument rien à dire sur ce sujet. Cependant l'on doit noter l'installation faite par la Société des Savons du Congo, ainsi que celles se trouvant dans le pavillon annexe de la parfumerie. Elles comprennent l'outillage pour la fabrication du savon de toilette ; on sait que la première opération consiste dans le découpage en copeaux des pains obtenus par la méthode ordinaire. A cet effet, on *rabote* la matière dans une machine spéciale. Puis, après lui avoir ajouté les essences et les colorants, on la mélange à du savon sec, préparé à l'étuve. Le tout passe au broyage. En général, la broyeuse est composée de deux ou plusieurs cylindres en granit, qui laminent le mélange et lui donnent une homogénéité parfaite. Après ce broyage, il faut transformer le savon en pains ; cela se fait dans les appareils spéciaux, constitués principalement par un cylindre et un piston. La matière sort sous une forme compacte et est découpée mécaniquement. Il ne reste plus qu'à passer les morceaux ainsi obtenus à la presse

qui opérera l'estampage et la marque des pains.

Telles sont les opérations que l'on peut voir pratiquer dans les installations que nous venons de citer.

Parmi les très jolies expositions de produits, nous citerons M. Michaud qui a envoyé un magnifique panneau multicolore, les fabricants de savon de Marseille (remarquable exposition collective). MM. Talvande et Douault, Desmarais, Morel, Baron, Erdoux, Ch. Roux, la Société anonyme de Savonnerie de Marseille, etc....

En résumé, l'industrie de la stéarinerie et de la savonnerie est représentée par un grand nombre d'expositions intéressantes, où sont très bien mis en vue les grands progrès effectués dans la première de ces deux industries.

Sections Etrangères. — La Section russe et la Section néerlandaise présentent un intérêt tout spécial au point de vue stéarinerie.

La maison Shukoff a l'une des expositions les plus remarquables de matières premières, de produits intermédiaires et de produits manufacturés. On y trouve une collection complète d'huiles employées en stéarinerie, de la stéarine et, en particulier, de l'acide oxystéarique, un bel échantillon d'amide, de l'acide oléique et divers appareils d'analyse.

La maison Krestovnikoff a une très jolie exposition de savons, de stéarine et de bougies.

Nous ferons remarquer, de plus, qu'une grande partie du portique de la section russe, notamment les colonnes, est en stéarine.

La collectivité des Stéariniers néerlandais occupe un espace extrêmement important, où on a su disposer avec goût les produits les plus remarquables que nous ayons vus à l'Exposition, pour l'industrie qui nous occupe. Nous remarquerons au centre une importante cascade de stéarine pure ; de chaque côté l'on peut voir la série des produits intéressants, notamment ceux qui touchent à l'industrie de la glycérine.

Par ailleurs, nous citerons la remarquable vitrine de la maison Dekker (savons, Pays-Bas), le socle tout en savon exposé dans la section norvégienne, diverses vitrines ayant trait à la savonnerie dans la Section roumaine, les expositions de la maison Toledon (savons, Espagne), de M. Kihlhauser (savons, Autriche), des maisons Field, Lever frères et Pears (Angleterre) et surtout la remarquable vitrine de la Prices Patent Cadle Co Ltd.

Enfin, nous attirerons l'attention sur les deux jolies expositions de bougies de paraffine faites par la

Standard Oil Co, AUX PALAIS DES INDUSTRIES chimiques et des Mines et de la Métallurgie.

2° Matières colorantes et goudron de houille

On peut dire qu'aucune Exposition n'a mieux montré le triomphe des industries synthétiques que notre Exposition universelle. Une place prépondérante leur était réservée et les dispositions agréables, nous dirons même somptueuses, que les intéressés ont donné à leurs vitrines attiraient les visiteurs les moins connaisseurs. En outre, une classification technique parfaite permettait d'étudier rapidement et consciencieusement les nouveautés.

Section Française. — L'on sait — et ce n'est point ici le moment d'en développer les raisons — que l'industrie des matières colorantes est loin d'être florissante en France; nous n'avons point à discuter les causes de cette décadence qui va toujours s'accroissant; mais il est cependant un fait, que nous montre bien l'Exposition, c'est que nos maisons nous présentent des nouveautés et, qui plus est, des nouveautés importantes au point de vue teinture. C'est ainsi que les deux sociétés les plus importantes, la Société des matières colorantes de Saint-Denis et la Société chimique des usines du Rhône, ont envoyé la première des colorants noirs d'invention toute récente et la seconde de l'indigo synthétique dont l'importance de fabrication n'échappera à personne.

Pour être aussi complet que l'espace qui nous est réservé le permet, nous étudierons d'abord les expositions de goudron de houille, puis celles des matières colorantes et pour ces produits nous résumerons les découvertes faites depuis 1889 dans chaque maison importante, après avoir décrit leur exposition.

La Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage expose différents échantillons: le liquide recueilli dans les usines à gaz, mélange de goudron et d'ammoniaque, de l'huile lourde, de l'huile légère, de l'anthracène, etc... La Compagnie parisienne des asphaltes a une exposition analogue. Dans la vitrine de MM. Lasailly et Bichebois, distillateurs de goudron aux Moulinaux, on remarque, en dehors des produits précités, de la *coaltarine*, peinture spéciale, dont les nombreuses applications sont bien mises en vue dans cette intéressante vitrine.

Dans le palais des mines et de la métallurgie, on rencontre une ou deux expositions de sociétés des mines qui récupèrent leurs produits.

La maison Brignonnet et Naville a une très jolie vitrine de produits organiques dérivant du goudron de houille. Nous y trouvons les diverses benzines, le

toluène, l'aniline, les toluidines, les dérivés nitrés correspondant à ces amines, la diméthylaniline, la naphthaline, la nitronaphtaline, etc.

Comme expositions ayant trait aux matières colorantes, nous rencontrons dans la section française:

La Société des matières colorantes de Saint-Denis. — Description de l'Exposition: Elle comprend quatre vitrines semblables et semblablement disposées où l'on peut suivre aisément les différentes phases de l'industrie de matières colorantes. Au centre de la première façade, on trouve un bloc de houille; à droite et à gauche de ce point de départ partent des guirlandes de coupes renfermant les carbures et leurs produits de substitution. Les guirlandes se continuent par des arbres placés aux extrémités de la façade. Ces arbres sont à double enroulement: la partie ascendante supporte les matières premières de plus en plus complexes, à mesure que l'on s'éloigne du centre; on voit la partie descendante et l'on arrive ainsi aux façades voisines où l'on trouve les matières colorantes.

C'est ainsi que de la face I, matières premières, on passe à droite à la face II, colorants azoïques et à gauche, à la face III, colorants du triphénylméthane et enfin à la face IV, opposée à la face I, où se trouvent les colorants sulfurés.

Face I. Matières premières. — On y rencontre: la benzine, la nitrobenzine, l'aniline: les termes de réduction de la nitrobenzine: la β -phénylhydroxylamine, l'azoxybenzène, dont le produit de transformation l'oxyazobenzène, est employé dans la préparation des indulines, l'azobenzène, l'hydroazobenzène, matières premières de la fabrication de benzidine, qui en dérive par transposition sous l'influence d'un acide et qui est la matière première de colorants substantifs.

On rencontre également le toluène, les nitrotoluenes, les toluidines et la tolidine; la naphthaline et l' α -naphtylamine, dont l'importance est si grande dans la fabrication des matières colorantes azoïques et polyazoïques et même dans la teinture directe du coton.

D'autre part, les produits à deux substitutions azotées sont représentés par le binitrobenzol et le binitrotoluol, lesquels par réduction totale donnent les métadiamines, qui engendrent les brunsazoïques basiques; par les trois nitranilines (la para est importante par son emploi dans l'obtention sur fibre du rouge de paranitralinine et par son emploi dans l'obtention de la paraphénylène-diamine, qui s'obtient par réduction totale); par l'orthonitrotoluidine, avec

laquelle on prépare les colorants dérivés d'azoxyamines et en particulier le rouge Saint-Denis.

Parmi les produits amidés et sulfonés, nous avons remarqué les acides para et métasulfaniliques, les toluidines sulfonées, les nitrotoluènes sulfonés, le paranitrotoluène orthosulfoné. Ce dernier produit a une certaine importance, car il constitue la matière première principale des colorants dits stilbéniques. La série de la naphthaline est représentée par les amines sulfonées, le naphthionique Liria, 4.4 ; le naphthionique 4.7 et diverses β -naphtylaminés sulfonés. On sait que le grand avantage des produits sulfonés, d'une façon générale, est de conduire à des colorants plus solubles.

Nous rencontrons encore quelques autres produits sulfonés ou hydroxylés : le phénol, la résorcline, le β -naphthol, etc.

Il faut encore citer les produits obtenus en introduisant dans les groupements AzH_2 des radicaux alcoo-liqués ou des restes d'acides : la mono et la diméthylaniline, la mono et la diéthylaniline, la méthyl et l'éthylbenzylaniline, la phénylaniline, les phénylnaphtylaminés, etc. On sait le rôle important que jouent ces produits dans la série des colorants du triphénylméthane. On remarquera également le chlorure de benzyle qui est utilisé dans la préparation du triphénylméthane.

Face II. Colorants azoïques. — L'un des plus importants de ces colorants, l'orangé II occupe le centre. Les autres produits sont séparés en trois groupes :

1° *Azoïques basiques*, teignant le coton mordancé au tannin, parmi lesquels on note : les bruns de métaphénylène diamine, de métacrésylène diamine, les différentes chrysoïdines ; le bleu madras, dérivé de la safranine diazotée et copulée au β -naphthol, qui teint le coton mordancé en un bleu rappelant l'indigo ;

2° *Azoïques acides*. — Ces produits découverts par Roussin, ont été exploités en premier lieu à l'usine de Saint-Denis. Ils sont actuellement très nombreux et donnent des nuances très variées, depuis le jaune jusqu'au noir. Ils sont représentés par les jaunes C, M, MG ; les orangés, I, II, III et IV ; les orangés L, 2R, MG ; la chrysoïne, la rocceline ; les ponceaux J, NRR, RB ; le ponceau soie ; les corcéines 3B, 7B ; le grenat ; les noirs phénylènes et Soultan ;

3° *Colorants azoïques substantifs*. — Nous avons remarqué, dans cette série, les jaunes directs J et R, le jaune coton brillant, le rouge congo G, le rouge coton P, P ; le rouge Saint-Denis, rouge inaltérable aux acides, divers bruns.

A côté de ces colorants azoïques, la Société des matières colorantes de Saint-Denis a exposé un certain nombre de colorants nitrés qui possèdent la propriété des colorants acides et qui, comme eux, teignent la laine au bain acide. A citer : le jaune OS, le jaune d'or et l'acide picrique.

Face III. Colorants du triphénylméthane. — Au centre de cette vitrine se trouve une coupe de violet de Paris, découvert par M. Lauth, l'une des substances les plus importantes de ce groupe. Le violet C, le violet 90, le violet 350 N, le violet hexa-éthylé, le violet acide se trouvent dans cette vitrine ; il en est de même de la fuschine, de son produit de sulfonation (fuschine AS), de ses dérivés obtenus soit par phénylation soit par phénylation et sulfonation. Ces composés donnent de très beaux bleus, nous citerons ceux marqués, BV, BTB et BB, ainsi que le bleu 2BS 3BS (bleu pour soie), le bleu 4B (Nicholson), le bleu CBBB (coton).

Il faut encore citer les verts basiques : vert acide, vert brillant ; les verts sulfonés : vert sulfo BB, vert sulfo J ; les phtaléines : fluorescine, éosines, erythro-sine, rose bengale.

Dans cette même vitrine sont contenues d'autres matières colorantes appartenant à des groupes différents : les oxagines, sont représentés par le bleu mel-dola ; les indulines par quelques échantillons ; on rencontre également les nigrosines diverses, des nigrisines, les phosphines qui sont très employés dans la teinture des cuirs ; la naphthine S et l'oxynaphthine ; quelques noirs servant pour encres d'imprimerie, cirages et encaustiques.

Face IV. Colorants sulfurés. — Ces colorants comprennent : les thiazines et les colorants de constitution inconnue.

Les thiazines, découvertes en 1876 par M. Lauth, sont représentés par le bleu de méthylène cristallisé et le bleu de méthylène zincique ; ces produits teignent le coton mordancé en un très beau bleu.

A côté de ces produits viennent se placer d'autres matières colorantes qui contiennent également du soufre. Ces composés ont la propriété remarquable de teindre directement le coton non mordancé et de donner des nuances variables pour un même colorant suivant le traitement auquel on le soumet au moment de la fixation après teinture. Ce traitement peut être le passage en milieu acide ou en milieu oxydant.

Nous trouvons le premier de ces colorants : le cachou de Laval préparé par MM. Croissant et Bretonnière, en 1873 ; puis, à côté, le noir Vidal, les

noirs Saint-Denis, les théocatéchine I, II, III, IV (ces derniers produits teignant le coton en jaune, jaune-brun et brun); le noir Vidal S, la théocatéchine S; cachou S. La constitution de ces divers colorants est encore absolument inconnue.

Historique. — C'est en 1860, que M. Poirrier a joint à son industrie des matières colorantes végétales, la fabrication des matières colorantes artificielles. Il fabriqua d'abord l'unique produit connu sous le nom de Mauvéine que l'on obtenait par oxydation d'aniline impure. Voici la liste des principaux brevets pris depuis cette époque jusqu'en 1889 par cette maison :

En 1865, préparation industrielle de la diméthylaniline (Poirrier et Bardy);

En 1868, fabrication de la fuschine de Verguin et Renard, des bleus et des verts de rosaniline;

En 1873, fabrication du cachou de Laval;

En 1875-76, découverte des azoïques par Roussin;

En 1877-78, fabrication des orangés I, II, III, et de la rocceline;

En 1883, découverte de jaune C (Roussin et Rosenstichl);

En 1883, découverte des jaunes carboxylés par les mêmes;

En 1887, découverte du rouge de St-Denis (Rosenstichl et Nœlting).

La Société possède quatre usines. Dans la première sont préparées les matières premières dérivant du goudron : benzine, toluène, aniline, etc.; la deuxième sert à préparer les produits d'origine minérale : acides chlorhydriques, nitriques, sulfate de soude, aluns, sulfure d'alumine, sel de zinc, etc.

La troisième a pour objet principal la fabrication des matières colorantes artificielles; elle contient les laboratoires de recherches. Ces trois usines sont situées à Saint-Denis.

La quatrième est à Bessèges et y recueille et distille les sous-produits des fours à coke;

Découvertes faites depuis 1889, dans les laboratoires de la Société :

En 1889, découverte des nigrines, par M. Ehrmann;

En 1889, préparation du noir-phénylène, par M. Rosenstichl;

En 1890, préparation des matières colorantes bleues solubles de la classe des indulines, découvertes par le Dr Chapuis;

En 1891, l'épuration de roses de benzoïles, par benzoylation des benzidines et tolidines et diazotation ultérieures;

En 1893, découverte de l'acide anthracène monosulfoné par le Dr Chapuis;

En 1894, préparation de deux acides anthracène disulfonés isomères, par le même savant;

En 1893, préparation de matières colorantes sulfurées dérivées d'hydroquinone (brevet acheté à M. Vidal);

En 1894, préparation réellement industrielle du noir Vidal;

En 1894, découverte des théocatéchine;

En 1896, découverte de la naphthine S;

En 1896, transformation des colorants nitro-azoïques pour laine non substantifs en colorants substantifs de la série du rouge Saint-Denis, par condensation en solution alcaline;

En 1897, découverte de lencobases sulfonées dérivées du triphényl méthane;

En 1897, étude des colorants découverts par M. Prud'homme résultant de l'action du bisulfite de soude et de la formaldéhyde, sur des colorants basiques ayant un ou plusieurs AzH^2 libres et formation de colorants à fonctions acides méthyléniques, sulfoniques, etc.;

En 1899, étude et découverte de nouvelles matières colorantes sulfurées élargissant le domaine établi en 1894; on substitue au soufre, comme agent de sulfuration, des combinaisons aromatiques sulfurées, dérivant du chlorure de soufre;

En 1899, emploi dans la fabrication des noirs sulfurés à la place des substances aromatiques à un seul moyen, des substances plus complexes à deux noyaux, telles que l'indophénol, l'indamine, etc.

Tels sont très résumés, la superbe exposition et les progrès effectués dans l'industrie des matières colorantes par la Société de Saint-Denis.

La Société chimique des usines du Rhône. — Description de l'Exposition. — Nous trouvons d'une part les matières premières et d'autre part les colorants eux-mêmes. Parmi les premières, nous avons remarqué la diméthylaniline, la diéthylaniline, la résorcine, l'acide phthalique, le phénol synthétique; l'acétate d'éthyle, la phénylhydrazine et l'éther acétylacétique, qui forment, tous trois, des produits intermédiaires dans la fabrication de l'antipyrine. Nous trouvons aussi la chlorhydrine sulfurique qui sert à la préparation des sulfochlorures de toluol, dans la préparation de la saccharine et la benzaldéhyde, chimiquement pure.

Comme matières colorantes, nous citerons le violet 3 B, obtenu par oxydation de la diméthylaniline, le violet 6 B cristallisé, ou chlorhydrate d'hexaméthyl-

rosaniline, le violet 7 B, le violet Hoffmann ; le vert diamant.

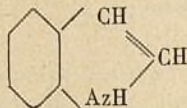
Le vert éthyle extra, le vert étincelle provenant de la recristallisation du précédent, le vert solide B, qui provient de la combinaison du chlorure ferrique avec la base du vert diamant, le vert solide B, le vert de toluylaldéhyde, divers bleus de rosaniline sulfoconjugués, le carminaphte qui n'est autre que l'isopurpurate de potassium. Les colorants azoïques sont représentés par divers jaunes indiens provenant de la tropicoline nitrée.

Comme couleurs de résorcine, nous mentionnons l'éosine, les pyrosines produits biiodés et tétraiodés de la fluorescine, le rose bengale, produit tétraiodés de la dichlorofluorescine, le phloxine dérivé tétrabromé de la dichlorofluorescine, la cyanomie ou éther monoéthylique de la phloxine, la chrysoline, qui n'est autre que le sel sodique de la benzylfluorescine et enfin la cyclumine. Nous attirerons l'attention sur l'aniline qui date de 1891. C'est l'éther éthylique du produit de condensation du diéthylméta-amidophénol sur l'anhydride phthalique.

Enfin l'intérêt de cette jolie exposition réside surtout dans les superbes échantillons d'indigo synthétique qui s'y trouvent. Nous allons étudier ce produit en détails.

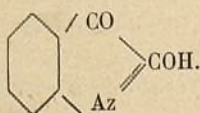
Découvertes récentes. — La principale découverte faite dans les usines de la Société réside certainement dans la fabrication industrielle de l'indigo synthétique.

Le procédé employé découle des magnifiques travaux de Bayer sur l'indigo. Les premiers essais de synthèse de Bayer datent de 1865. Ce savant, reconnu que le noyau fondamental de l'indigo est l'indol qu'il avait découvert dans les produits de réduction obtenus en chauffant à 400°, avec de la poudre de zinc l'oxindol, l'isatine et l'idigo. — L'indol se forme en grandes quantités par la fermentation pancréatique des albumines. Sa formule est la suivante.



Oxydé par l'ozone, il fournit l'indigo.

Successivement en 1870, en 1878 et en 1880, Bayer arriva à produire l'indigo pur des procédés un peu différents. En 1870, il le prépara en partant de l'isatine :

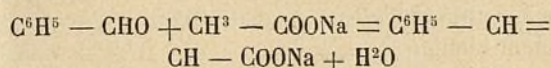


En traitant par le pentachlorure de phosphore, il obtenait le chlorure, qui sous l'action du chlorure d'acétyle donnait l'indigo.

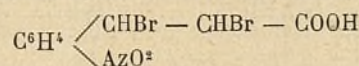
En 1878, en partant de l'isatine, il obtint de meilleurs rendements en traitant le chlorure d'isatine par l'acide iodhydrique concentré en tube scellé. Mais l'isatine était toujours obtenue en partant de l'indigo.

La première synthèse totale date de 1880. Bayer partit de l'acide cinnamique $C^6H^5 - CH = CH - COOH$, qu'il nitra. On obtenait par nitration deux isomères, l'ortho et le para. L'ortho seul pouvait servir.

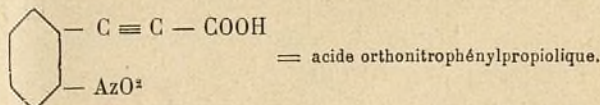
De plus Perkin avait indiqué la synthèse de l'acide cinnamique par l'aldéhyde benzoïque sur l'acétate de soude :



En soumettant le dérivé nitré aux vapeurs de Brome, en l'absence de toute lumière on avait le produit :

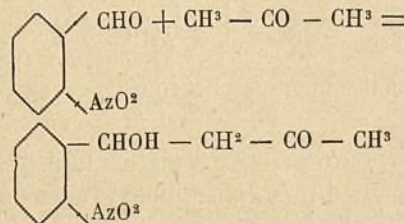


KOH fournit le dérivé acétylénique correspondant, de formule :



Pour transformer cet acide en indigo, il suffit de le traiter par la soude et un réducteur, tel que le glucose. On a vendu pendant quelque temps sous forme de pâte l'acide orthonitrophénylpropiolique et on imprimait avec du glucose et de la soude, on vaporisait et on oxydait ensuite.

En 1882, la découverte de Classen relative à la condensation des aldéhydes et des cétones en solution alcaline parut amener un grand perfectionnement dans la fabrication de l'indigo. L'on avait :



L'orthonitrophénylactocétone ainsi préparée et traitée par la soude donnait de l'eau, de l'acétate de sodium et de l'indigo.

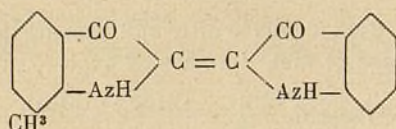
Mais il restait toujours, à préparer économique-

ment l'aldéhyde benzoïque orthonitré; or, dans la nitration, on obtient 80 0/0 du dérivé mète et 20 0/0 du dérivé ortho, qui est le seul intéressant ici.

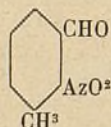
Une méthode assez compliquée avait été proposée par la maison Farbwerke Höchst sur le Mein.

Mais c'est la Société chimique des Usines du Rhône qui a donné la solution industrielle du problème. — Son procédé consiste à préparer l'orthonitrotoluène et à oxider directement le groupe CH^3 , au moyen d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, dans des conditions déterminées de température et de concentration de l'acide. L'aldéhyde orthonitré est alors condensé avec la cétone ordinaire et la lactone ainsi obtenue est transformée en indigo.

A côté de l'indigo synthétique ainsi obtenu, la Société chimique des Usines du Rhône prépare également l'indigo B méthyle.

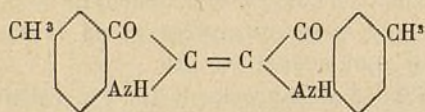


qui dérive de l'aldéhyde :

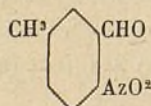


Cet indigo donne en cuve des teintes plus verdâtres et plus pures que l'indigo ordinaire.

Il faut encore citer l'indigo R méthyle préparé par la même société. Il correspond à la formule :



dérivent de l'aldéhyde :



qui donne des nuances plus rougeâtres que l'indigo ordinaire.

Autres expositions. — La maison Picard de Saint-Fons expose divers échantillons d'acide picrique, d'indigotine, de coralline jaune. La Société des couleurs d'aniline de Pantin a une jolie exposition. On y remarque le noir de Pantin, l'acide croceique, le bleu du Tonkin, du jaune de quinoline, des ponceaux, des orangés, etc. La maison Steiner a envoyé

de la benzidine sulfonée, du noir de Paris, du Ponceau, de l'Orangé II et de magnifiques échantillons de sulfanilate de soude brut et cristallisé.

Nous signalons également quelques produits colorants desséchés dans une machine spéciale et exposés par M. Huillard. Nous aurons à revenir sur ces produits et sur la machine qui sert à les préparer.

Sections étrangères. — *Allemagne.* — L'Allemagne présente sous le rapport des matières colorantes un tout complet des plus instructifs, en même temps que des plus agréables à l'œil. Nous décrirons d'abord cette exposition; nous montrerons ensuite les principaux progrès effectués par chaque maison exposante depuis 1889.

Le groupe des matières colorantes comprend un grand nombre de vitrines; l'une d'elle renferme la houille, le goudron et ses dérivés; nous y avons remarqué toute la série des composés du benzène, du toluène, des xylènes, du naphthalène et de l'anthracène, composés nitrés, aminés, sulfoconjugués, etc.

Une autre vitrine contient les colorants dérivés du triphénylméthane et notamment une collection superbe de phthaléines. On y remarquera un arc-en-ciel obtenu avec des étoffes teintes avec ces divers colorants. D'ailleurs ce qu'il faut noter avant tout, c'est le goût, nous dirions même l'art avec lequel ces expositions ont été faites. Dans chaque vitrine, l'on a disposé des séries d'échantillons teints avec les couleurs qui s'y trouvent en montrant toutes les gammes savantes que l'on peut préparer.

D'autres vitrines sont consacrées :

1° Aux colorants azoïques pour laine : sulfocyanines diverses, nombreux orangés, jaune franc, etc.;

2° Aux colorants azoïques tirant sur mordants : jaune d'alizarine, jaune d'anthracène, etc.;

3° Aux colorants azoïques acides pour laine : ponceaux divers, amido azobenzol, amido azotoluol, azobenzol, bordeaux divers, etc.;

4° Aux azines, oxazines, thiazines, colorants d'acridine, etc. On y note de nouveaux bleus seméthylène, l'induline, etc.;

5° Aux colorants azoïques substantifs pour coton : congo divers et entr'autres le congo orange et le congo brillant;

6° Aux colorants formés sur la fibre;

7° Aux couleurs dérivant de l'anthracène;

8° A l'indigo synthétique.

Nous donnerons maintenant quelques renseignements sur chacune des maisons qui ont exposé dans cette section :

Actien Gesellschaft für anilin fabrikation : 6 usines

dont 3 en Allemagne, une en France (à St Fons) et 2 en Russie, qui occupent 55 chimistes, 10 ingénieurs. Cette société fut constituée en 1873. Depuis 1889, la maison travaille d'une façon toute spéciale, l'application des dérivés du goudron de houille à la photographie et aux produits pharmaceutiques synthétiques. Comme matières colorantes nouvelles, mises sur le marché par elle, nous citerons l'orangé congo R et G, le bleu solide congo R et R, préparé par l'action d'un molécule de tolidine ou de dionisidine sur une molécule d'anaphtylamine et deux molécules d'acide naphtholsulfonique, le vert columbia, etc.; comme colorants azoïques, les bruns, bleus et noirs zambèze, différents noirs et bleus pour laine, etc.

Actien Gesellschaft für Theer und Erdöl-Industrie. Quatre usines en Allemagne. — A été fondée à Hambourg en 1881. La maison s'occupe surtout de la distillation du goudron, de la fabrication des carbures aromatiques, du phénol, du crésylol, de l'acide benzoïque, etc.

Badische Anilin und Soda Fabrik. — L'usine principale est à Ludwigshafen-sur-Rhin. La fabrication comprend la transformation des produits bruts de la distillation du goudron de houille, en produits intermédiaires et en produits finis de l'industrie des matières colorantes.

On sait le rôle important qu'a joué cette fabrique dans l'industrie des produits inorganiques. En 1888, à la suite des travaux de Knietzsch, la Société établit la fabrication du chlore liquide, basée sur la compressibilité du gaz au moyen de pompes à acide sulfurique; en 1889, elle parvint à préparer l'anhydride sulfurique par la méthode dite de contact. Enfin l'usine de Ludwigshafen est l'une des premières qui se soit occupée de la préparation électrolytique de soude caustique.

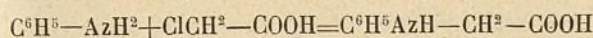
Parmi les nombreux perfectionnements apportés dans l'industrie des matières colorantes, nous citerons le vert d'alizarine et le bleu indigo d'alizarine (1888). Le vert est le produit de l'action de l'acide sulfurique sur le bleu d'alizarine composé au bisulfite; le bleu indigo d'alizarine qui est le produit de l'acide sulfurique sur le vert d'alizarine — composé au bisulfite; le bleu d'anthracène fut obtenu en 1891 pour l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de soufre sur la dinitroanthraquinone 4-5.

La *Badische Anilin und Soda Fabrik* entreprit la première la fabrication des colorants solides sur mordants; parmi les nouveaux colorants de cette série, l'on doit citer le jaune de carbazol obtenu par l'ac-

tion du diaminocarbazol sur l'acide salicylique en 1889, le noir d'alizarine, qui n'est autre que la naphthazarine-anilide bisulfite (1897), et le vert foncé d'alizarine ou naphthazarine-phénol (1898). Dans le groupe des éosines, il a été créé la rhodamine 66; c'est l'éther éthylique de la diéthylrhodaminesymétrique.

Parmi les colorants azoïques nouveaux, il faut noter le noir palatin (1892) et le noir palatin au chrome (1899); le bleu indoïne ou chlorydrate de safranine azo-B-naphtol (1891); le rouge de nitrosamine (1894); des couleurs oxamine (violet, bleu, rouge, marron, 1893-1895); l'orangé pour coton (1893); le rouge et le brun de thiazine (1894); l'orangé pyramine (1895). Enfin il y a encore les matières colorantes sulfuriques, telles que le noir solide, le bleu kryogène, le brun kryogène, le noir d'antraquinone, etc.

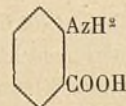
Enfin la dernière est, sans contester, la plus importante des découvertes de cette société réside dans la synthèse industrielle de l'indigo. Nous avons déjà indiqué précédemment la méthode employée par la Société chimique des usines du Rhône, Nous allons voir en détail celle de la Badische Anilin und Soda Fabrik. Ce procédé découle de la synthèse de Heumann (1890). Faisant réagir l'aniline sur l'acide monochloracétique, il obtint le phénylglycocolle.



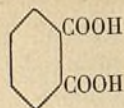
Celui-ci fondu à 280° avec les alcalis fournit une masse pauvre qui, dissoute dans l'eau et aérée, donne directement le bleu d'indigo. Avec ce procédé, le rendement ne dépassait jamais 50/0.

On pensa qu'il serait préférable d'avoir une amorce en ortho pour faciliter la fermeture de la chaîne. En effet, en prenant le phénylglycocolle orthocarboxylé et en le fondant avec la soude, on obtient l'indigo avec de bon rendement. Le problème revenait donc à préparer économiquement le phénylglycocolle orthocarboxylé.

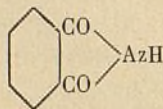
Une fabrique de Hollande préparait l'acide anthranilique de formule.



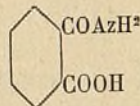
La méthode de préparation due à Hoffmann et connue depuis fort longtemps, consiste à traiter un amide par le brome pour obtenir une amine; il suffisait de prendre un diacide, c'est-à-dire l'acide phtalique.



d'en faire l'anhydride par simple chauffage, puis de traiter par l'ammoniaque pour avoir la phtalimide :



Sous l'influence des alcalis agissant comme hydratants, la phtalimide donne l'acide amidobenzoïque



qui, traité par le brome et la soude ou par les hypochlorites, fournit l'acide anthralinique.

Ce produit traité par l'acide monochloracétique va donner le plénylglycocolle orthocarboxylé. La question était ainsi ramenée à trouver une préparation avantageuse de l'acide phtalique, que l'on n'obtenait que dans des proportions très mauvaises par oxydation du naphthalène préalablement chloré. On essaya l'oxydation pour l'acide azotique du naphthalène lui-même, puis des sulfonaphthalènes, toujours sans grand succès.

Enfin on employa SO_3 ; on obtenait bien une oxydation; mais elle était très irrégulière. On fit alors agir l'anhydride sulfurique en présence de mercure, comme dans l'oxydation des substances organiques pour le dosage de l'azote, dans le procédé Kjeldahl. On assure même que c'est un peu le hasard qui fut cause de cette utilisation de mercure, un ouvrier ayant un jour cassé un thermomètre dans une cuve.

C'est ce procédé qui permet à la Badische Anilin und Soda Fabrik de préparer avec de bons rendements l'acide phtalique et, pourtant, l'indigo artificiel.

Léopold Cassella et Co. — Usine à Mainkur, près Francfort-sur-le-Mein, a été fondée en 1870; elle ne s'occupe que de la fabrication des matières colorantes délivrées du goudron de houille, à l'exception des couleurs d'alizarine. Elle s'est attachée d'une façon toute spéciale aux produits dérivés de la naphthaline. Le but principal poursuivi est celui de supprimer complètement l'emploi des extraits de bois et notamment du campêche.

Comme progrès effectués depuis 1889, nous citerons les colorants tétrazoïques teignant directe-

ment le coton, dérivés de l'acide aminonaphtolmonosulfonique et notamment le noir diamine (1889), divers bleus diamine (1890), la phosphine nouvelle (1892), le groupe des noirs jais diamine formé par des colorants polyazoïques contenant des acides aminonaphtolsulfoniques, dérivant de tétrazodiphénylamine (1893 à 1900), le noir immédiat produit contenant du soufre, obtenu en partant de la dinitroxydiphénylamine (1897). La société a fondé en 1885 une succursale en France, la manufacture lyonnaise de matières colorantes; en 1898, elle a créé une succursale à Riga (Russie).

Farbenfabriken vorm. Frédéric Bayer et Co. —

La maison Bayer fondée en 1850 et transformée en société ne s'occupait d'abord que de colorants naturels; en 1860, elle commença à faire la fuschine; en 1871, on s'occupa de l'alizarine et des autres produits semblables. Elle possède 6 usines, dont 4 en Allemagne, 1 en France (à Flers) et 1 à Moscou.

Parmi les nombreux colorants qu'elle a créés depuis 1889, nous citerons: comme produits dérivant du triphénylméthane, divers violets à l'acide, des bleus pour laine, le bleu turquoise G, BB;

Comme colorants azoïques: l'azo violet à l'acide 4 R (1889), les azo-bleu à l'acide 4 B et 6 B (1891 et 1898), le bleu noir Victoria (1889), le brun chloramine G, divers benzo-bruns, des benzo-verts, des noirs-bleus et des noirs-noirs directs;

Comme produits dérivés de l'alizarine: de nombreuses alizarine-cyanine, divers noirs, des bordeaux, etc.

Nous ne pouvons mieux faire que renvoyer le lecteur au catalogue officiel allemand où il trouvera, fort bien classés, tous ces produits.

Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt et Co. — Usine à Mühlheim-sur-Mein et à Lyon. La fabrique fondée en 1879, a été transformée en 1895 en Société anonyme.

Un très grand nombre de colorants, nouvellement mis sur le marché, ont leur constitution absolument secrète. Il est donc absolument inutile de donner leurs noms fantaisistes. Cependant nous citerons le bleu capri obtenu par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur le diméthylmétaminophénol, l'orangé acridine qui n'est autre que la tétraméthyldiaminoacridine, le jaune acridine ou diaminodiméthylacridine, le noir bleu solide préparé par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la métaoxydiphénylamine, la pyronine (couleur d'acridine).

Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning. —

Usine principale à Höchst-sur-le-Mein ; succursale à Creil et à Moscou.

Cette maison est l'une de celles qui ont joué le rôle le plus important dans le développement si rapide de l'industrie des matières colorantes. En dehors de ces produits, elle s'est occupée de la fabrication de l'anhydride sulfurique ; son procédé donne, assure-t-on, d'excellents résultats. De plus, en 1892, une station bactériologique fut installée pour la production de la tuberculine de Koch et pour l'obtention du sérum antidiptérique.

Nous ne pouvons donner ici la liste complète des produits découverts depuis 1889 dans les laboratoires de la Société. Nous en citerons seulement quelques-unes.

La Rhodamine, obtenue par l'action du chlorure de fluoresceine sur la diéthylamine (1889) la β -nitroflavopurpurine et la β -aminoflavopurpurine (1889), la fuschine nouvelle ou chlorydrate de tréaminotri-tolylecarbinol, la cyanine produit d'oxydation du bleu carmin spécial, le grenat d'alizarine ou α -aminoalizarine (1892), vert d'alizarine ou α -quinoléine de l'alizarine (1893), divers bleu d'alizarine, le rouge azophore provenant de l'action de la paranitrapiline diazotée sur le sulfate d'alumine (1894), le rouge janus préparé par la métatoluidine, le β -naphтол et la métaminophényltriméthylammonium (1896), le bleu de nitroso qui provient de l'action du β -naphтол sur la nitrosodiméthylaniline (1898), etc.

En dehors de ces colorants, la maison fabrique un grand nombre de produits pharmaceutiques ; il faut tout particulièrement attirer l'attention sur le rôle qu'elle a joué dans l'obtention et la vulgarisation de l'antipyrine de Knorr.

Kalle et Co. — Usine à Biebrich-sur-le-Rhin et succursales à Varsorvie et à New-York. Au début la fabrication ne comprenait que la fuschine et des bleus solubles à l'alcool ; on y ajouta des violets et verts à l'iode, les bleus solubles à l'eau, etc. En 1875, on entreprit la fabrication des azoïques. C'est en 1879, après la découverte de l'écarlate de Biebrich par Nietzki que ces colorants prirent toute leur importance.

En 1889 on installa la fabrication de la rosinduline. En 1889 également on lança la pararosaniline synthétique, dérivé de la condensation de la nitrobenzaldéhyde et de l'aniline. Enfin, en 1892, la maison fit faire un pas à la synthèse de Bayer pour l'indigo et livra même au commerce une pâte spéciale.

Parmi les autres produits nouveaux qu'elle a créés nous citerons : le bleu foulon ou sel de sodium d'un

acide sulfonique d'anilidophénylnaphtinduline, le bleu de Biebrich dérivant du triphénylméthane, le rouge et le noir de Biebrich qui sont des colorants azoïques pour laine, diverses couleurs de naphthamine, notamment des noirs et comme colorants sulfurés, le noir de sulfaniline, le brun sulfaniline, etc.

Oehler. — Usine à Offenbach Cette maison fut fondée en 1842 pour opérer la distillation du goudron. En 1866 on entreprit la fabrication des couleurs d'aniline.

Parmi les produits récemment découverts, nous citerons les azo-mauves, les naphthazurines, le jaune toluyène, et enfin le bleu triazol RR et BB, colorants disazoïques bleus pour tissus mélangés de toutes espèces, etc.

Les autres sections étrangères ne présentent aucune particularité sur le sujet qui nous occupe. Toutefois dans les sections des Pays-Bas, la Société des matières colorantes de Delf présente quelques beaux échantillons de bleu de Lyon, de jaune de naphтол, de chrysamine, de rhodamine, de ponceaux divers, etc. Dans la section russe, la Société russe des produits chimiques et la maison Bajanoff ont envoyé quelques produits provenant de la distillation du goudron : benzol, naphthalène, anthracène, asphalte, etc.

Toutes les autres sections ne présentent aucune exposition de matières colorantes artificielles.

3°. Les Extraits Tannants et Colorants.

L'industrie des extraits colorants et tannants est devenue, surtout pour les derniers composés d'une importance considérable.

C'est en 1829 que Ch. Meissonier créa les extraits colorants ; jusqu'à cette époque les teinturiers n'utilisaient que le bois lui-même réduit en copeaux.

Le campêche forme, en somme, la base de cette industrie ; sur 80.000 tonnes de bois de toute nature importés en France en 1899, le campêche entre pour 64.500 tonnes, le jaune pour 13.800 et le rouge pour 4.700. On peut ajouter que la France occupe le premier rang dans cette industrie.

On sait que, dans notre pays, cette fabrication des extraits colorants est localisée dans trois villes : Le Havre, Paris et Lyon. C'est au Havre qu'arrivent toutes les matières ; les usines de cette ville traitent, à elles seules, les $\frac{2}{3}$ du bois consommé en France.

Quoiqu'il n'y ait pas eu de création d'usine depuis 1889, cette industrie s'est développée : la consommation du campêche a passé de 58.400 tonnes (moyenne des années de 1885-89) à 63.200 tonnes (moyenne de 1895-99). Ce produit s'emploie toujours sur

soie, en quantités considérables et sans aucune concurrence. D'ailleurs certains autres bois ont, eux aussi, résisté à la concurrence des produits naturels. — Le *quercitron* est toujours très usité sur coton avec le campêche pour impression ; le bois jaune reste également en usage ; mais les bois rouges ont été complètement détrônés pour l'emploi sur coton par les rouges substantifs et sur laine, par le rouge d'alizarine.

On a apporté, d'ailleurs, quelques améliorations dans les procédés d'extraction. On a surtout généralisé l'emploi du triple effet pour la concentration et on a amélioré considérablement les procédés de dessiccation de façon à réduire l'altération de la matière colorante dans les extraits secs. — Nous étudierons en détails la machine présentée par M. Alph. Huillard et qui semble être appelée à rendre de très importants services dans l'industrie des extraits en général.

Un important progrès d'ordre chimique est également à noter ; nous voulons parler de l'application en grand des procédés d'oxydation dans la fabrication du campêche. On a pu ainsi non seulement produire des extraits dont le pouvoir colorant, sur laine est très développé, mais encore produire de l'hématéine pure en grandes quantités. Ces procédés déjà appliqués avant 1887 se sont généralisés depuis quelques années. — Nous noterons enfin les progrès réalisés dans la chimie des colorants naturels depuis notre dernière Exposition. Les travaux de M. Kostanecki et de M. Perkin ont permis de fixer la composition de la brasiline, colorant du bois rouge. L'hématoxyline et l'hématéine, principes du campêche et très voisins de la brasiline ont été très étudiés et M. Kostanecki a même établi une formule probable de l'hématéine.

Mais c'est surtout dans la constitution des colorants du bois jaune que les progrès ont été faits.

L'industrie des extraits destinés à la tannerie s'est implantée en France avant 1870 ; mais la fabrication des extraits réellement purs et décolorés datent seulement de l'application des brevets Gondolo en 1878.

Depuis 1889, cette industrie n'a pas subi de transformation fondamentale ; cependant l'on doit noter quelques progrès de détails dans les extracteurs. L'opération de l'extraction s'exécute encore dans beaucoup d'usines au moyen de batteries où le jus est chauffé à l'air libre. Mais dans les nouvelles usines, on n'a monté que des batteries d'extraction fonctionnant sous pression.

Mais des travaux très remarquables de MM. Parker, Poctevet, Litner, qui ont été faits en 1894, montrent

clairement que l'extraction à haute températures a pour effet de détruire une proportion forte de tannin.

La concentration s'est perfectionnée en même temps que les nouvelles usines ont fait leur apparition. Les fabricants se sont adressés à ceux qui construisent les appareils de sucrerie pour installer des triples et même des quadruples effets réalisant une grande quantité de charbon.

La fabrication des extraits secs s'est aussi perfectionnée. On est arrivé à diminuer la perte de tannin à la dessiccation et même à la supprimer presque complètement dans des appareils de séchage rationnellement établis, tels que la pailleteuse de M. Huillard que nous allons décrire tout à l'heure.

La classification des extraits de châtaigniers continue à s'exécuter par le vieux procédé au sang, qui donne encore les meilleurs produits. Mais pour l'obtention des extraits simplement clarifiés, qui sont particulièrement recherchés à l'étranger, on a utilisé dans les nouvelles usines des filtres à grand débit emprunté à la sucrerie, tels que les filtres Philippe, Danek, Brutfeld.

En ce qui concerne les extraits de quéracho, on a obtenu la décoloration voulue et la solubilité à froid demandée par les tanneries, qui ne disposent pas de vapeur, en traitant les extraits au bisulfate de soude.

Quant au bois constituant le sous-produit de la fabrication, il est toujours utilisé au chauffage ; certaines usines ont trouvé avantageux d'en vendre sous forme de briquettes comprimées. Une grande usine s'est fondée à Nantes pour la distillation de ces résidus, d'après les procédés de la Treberhocknung Actien gesellschaft de Cassel. On a produit ainsi des quantités importantes d'alcool méthylique, de charbon de bois, etc. — Mais le cours élevé des charbons et la pléthore des produits de distillation ont eu pour effet d'empêcher l'extension de ces procédés. Des chercheurs ont proposé par contre d'utiliser les résidus de bois pour la fabrication de pâte à papier ; mais ces brevets ne sont pas encore appliqués.

On peut dire, en résumé, que si aucune résolution ne s'est produite depuis 1889, dans l'industrie des extraits tanniques, par contre chaque partie de la fabrication a été l'objet d'amélioration de détail.

D'autre part de nouvelles matières premières sont venues étendre le champ d'action de l'industrie des extraits tannants. On peut citer, à cet égard, le mimosa, la canaigre, et même le quéracho, quoique cette matière première ait déjà été utilisée en France

et en Allemagne avant 1884 ; mais l'extension de la fabrication de cet extrait est surtout postérieure à 1889.

On ne peut passer sous silence le développement corrélatif de la tannerie. Ce développement est en quelque sorte proportionnel à celui de la production des extraits ; les nouvelles méthodes de tannage accéléré ou rapide reposent sur l'emploi des extraits. Ces méthodes ont révolutionné la tannerie non par la substitution du tannage en 24 heures, au tannage en six mois ; mais par la réduction encore bien suffisante de la durée de l'opération à quelques jours.

Il est inutile d'insister sur les avantages de cette accélération au point de vue du prix de revient par la réduction du fonds de roulement nécessaire aux tanneurs. La tannerie a été dotée d'une méthode infiniment plus souple de travail ; au lieu de limiter leur moyen d'action à l'emploi de l'écorce de chêne les tanneurs modernes ont appris à combiner l'action des différents tannins ; de là sont nées les méthodes nouvelles de tannage mixte aux écorces et à l'extrait, tannage aux mélanges d'extrait, etc. — On arrive ainsi à obtenir toutes les variétés de cuir nécessaires.

Malheureusement et malgré les efforts des chimistes spécialistes, des Ferdinand-Jean, des Eitner, des Parker, malgré la création des écoles de tannerie et notamment de celle de Lyon, la tannerie, est et restera encore un art, plutôt qu'une industrie chimique.

Section Française. — L'industrie des colorants naturels et des extraits tannants comprend quelques expositions très remarquées.

M. Alph. Huillard, de Suresne, expose, outre tous les extraits connus, de l'hématoxyline déshydratée et cristallisée, de l'hématéine cristallisée, etc. — Mais le point le plus intéressant de sa vitrine, et nous dirons même de cette partie de la classe 87, réside dans les produits obtenus à la machine de son invention, dite *la pailleteuse*. M. Huillard expose des extraits *cristallins*, tels que ceux de Québracho, Campêche, Cuba, Châtaignier, etc..., obtenus avec sa machine.

D'autre part nous trouvons, à la même exposition quelques matières colorantes et produits chimiques desséchés par ce procédé, notamment de l'alizarine, de l'éosine, de l'acétate de chaux, de l'oxyde de zinc, de l'amidon, etc...

Tous ces produits se présentent sous un aspect des plus agréables. Il semble donc que cette machine répond à un réel besoin de l'industrie ; aussi nous paraît-il nécessaire d'entrer dans quelques détails sur son fonctionnement.

Lorsque l'on a besoin de dessécher industriellement un produit pâteux, un extrait, une laque ou tout autre liquide on ne peut employer que l'un des moyens suivants :

1° Placer la substance à dessécher dans un appareil clos, chauffé à la vapeur, tel que l'appareil à cuire dans le vide qui est employé en sucrerie et dans les fabriques d'extraits.

2° Ou la disposer en couches minces sur des plateaux ou des assiettes qu'on laisse séjourner soit dans des étuves où ils sont exposés à un courant d'air chaud continuellement renouvelé, soit encore dans des armoires métalliques chauffées à la vapeur et susceptibles de fonctionner sous le vide. La dessiccation de certaines matières redoutant la chaleur peut de même être réalisée par un long séjour à l'air libre. Mais ces méthodes présentent d'assez graves inconvénients. C'est ainsi qu'avec l'appareil à cuire dans le vide, la nécessité de faire agir la chaleur sur la masse totale du produit à dessécher s'impose pendant tout le temps que demande l'évaporation de la petite quantité d'eau à éliminer. Cette longue action de la chaleur peut amener une altération de la nature du produit en traitement. De plus, avec l'appareil à cuire dans le vide, on ne peut pas obtenir une dessiccation parfaite du produit ; c'est ainsi que les extraits végétaux, traités par ce moyen, conservent, pour la plupart, 10 à 15 0/0 d'humidité. Ce reste d'humidité est la cause de graves ennuis, lorsque le produit est destiné à la pulvérisation.

Quant à l'évaporation par couches minces, en étuve ou à l'air libre, elle occasionne des frais beaucoup trop grand par suite du développement de surface considérable qu'elle nécessite et partant, de la dépense de matériel et de main d'œuvre.

L'appareil de M. Alph. Huillard a pour but d'éviter ces inconvénients. On a cherché, avant tout, à réaliser les trois conditions suivantes :

1° Dessiccation par fractions aussi réduites que possible de la masse pâteuse ou liquide, d'où il suit que l'on obtient du produit sec dès le commencement de l'opération.

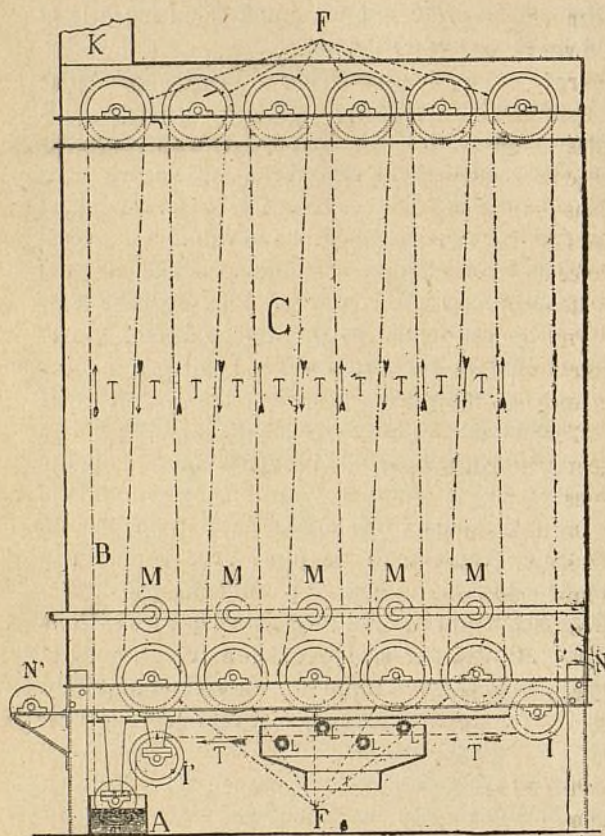
2° Automaticité complète de l'appareil, d'où économie de main d'œuvre.

3° Dessiccation à température aussi basse que possible, avec maximum de surface d'évaporation et sans aucun contact de la pâte ou du liquide en traitement avec la surface de chauffe ; d'où faible dépense de chaleur et certitude de conserver au produit ses qualités primitives.

Le principe de l'appareil est le suivant : diviser la

matière à dessécher en parcelles infiniment petites et les introduire mécaniquement dans un milieu chaud où elles se présentent suspendues dans l'espace, en offrant à l'évaporation le maximum de surface que comporte leur volume réduit.

Pour obtenir dans ces conditions la dessiccation



Machine de M. Huillard.

d'un produit, on l'enferme dans un récipient où pénètre, pour en ressortir, une toile métallique sans fin, qui passe sur des rouleaux et sur une poulie d'entraînement. Cette toile s'imprègne du produit pendant son passage dans le récipient ; puis la matière, prise sous forme de gouttelette, passe dans l'étuve et se dessèche. Ce système correspond bien aux conditions que l'on s'est imposé. On n'opère jamais sur plus de quelques kilogrammes à la fois. Aussitôt réglé, l'appareil devient et reste absolument automatique et ne demande comme main-d'œuvre que le renouvellement du contenu du récipient A. L'appareil peut travailler à n'importe quelle température et la surface d'évaporation est maximum, chaque gouttelette offrant à l'action de la chaleur les deux grandes faces du prisme à base carrée qu'elles prennent pour forme entre les mailles du tissu mé-

tallique. Par suite de leur faible épaisseur, ces gouttelettes transformées en pellicules solides ne présentent plus aucune résistance à la dessiccation complète qui, pour certains produits, peut être obtenue en quelques minutes. Toutes les toiles métalliques ne sont pas cependant susceptibles de se décharger de n'importe quel produit. Il existe véritablement dans ce résultat une corrélation entre l'écartement des fils de la toile et l'état physique du produit à dessécher. Cette corrélation est d'ailleurs facile à découvrir par l'expérience.

Deux photographies que nous reproduisons représentent un morceau de toile : dans l'une, cette toile est chargée du produit ; dans l'autre, cette toile est vue après le passage sous la brosse.

La toile se garnit et se dégarnit très facilement ; la plupart des produits solubles se transforment ainsi sur notre appareil en paillettes brillantes.

Voici maintenant quelques détails sur la construction de l'appareil industriel et son schéma : la matière à dessécher est placée dans le bac A situé à la partie inférieure de l'appareil. Dans ce bac rentre et sort, dans la direction des flèches horizontales T, la toile métallique B qui, à sa sortie, monte directement dans l'étuve C pour y voyager pendant un temps connu. La toile circule dans cette étuve suivant le sens indiqué par les flèches verticales T en passant, en haut et en bas, sur des tambours de renvoi F. Les tambours supérieurs sont animés d'un mouvement de rotation continu au moyen de n'importe quel système de transmission.

En sortant de l'étuve, la toile métallique passe sur une poulie de renvoi I. Elle est ensuite soumise à l'action de brosses métalliques rotatives L et passe enfin sur la poulie I', d'où elle rentre de nouveau dans le bac A.

A l'intérieur de l'étuve sont placés des tuyaux à ailettes M, servant au chauffage de l'air froid, que l'on prend en N pour l'expulser, après qu'il s'est chargé des vapeurs de la dessiccation, par la cheminée K. Une poulie de commande N' transmet aux brosses leur mouvement de rotation.

Les particules liquides ou pâteuses, emportées par la toile métallique se dessèchent pendant leur passage dans l'étuve et sont détachées de la toile par les brosses L. La matière solide tombe dans la caisse inférieure, tandis que la toile métallique, poursuivant son voyage, va se recharger en A d'une nouvelle quantité de produits pâteux ou liquides.

La longueur que l'on peut donner au circuit de toile métallique est très variable suivant l'atelier

dont on dispose et la dessiccation que l'on se propose d'accomplir. Quant au réglage de la machine, il porte sur la vitesse du mouvement de rotation imprimé aux rouleaux entraîneurs F, du haut de la machine, ainsi que sur la température de l'étuve C.

En combinant ces deux réglages on parvient à ne laisser séjourner le produit dans l'étuve que juste le temps nécessaire à sa dessiccation complète.

Nous voyons que cette machine marque un grand progrès dans l'industrie des colorants, aussi bien naturels qu'artificiels, et amènera des modifications générales dans le commerce des produits chimiques liquides ou pâteux, en leur donnant une forme apte à emballage facile.

M. Kaulek, de Puteaux, expose de nombreux produits et laques et divers échantillons, de la soie chargée à la galle et au sumac, de la soie teinte avec gaude, de la soie teinte en gris avec hématine, etc...

Madame veuve Gondolo a envoyé des extraits tannants fabriqués dans son usine de Nantes, notamment des extraits de mimosa, de châtaignier, de quérubraço, etc.

Les vitrines des maisons OEsinger et Coez-Langlois contiennent de fort beaux échantillons d'hématine.

Les héritiers de Meissonier ont une superbe exposition ; parmi les nombreux produits exposés, nous devons citer la purpurine, la brésylnie, l'orcine, l'hématoxylne, l'isodulcite de quercitron, l'orcénie, etc.

La maison Dubosc, du Havre, a une très vaste vitrine où de nombreuses fourrures teintes démontrent tous les avantages de l'emploi du campêche. D'autres expositions contiennent encore des colorants naturels : mais elles ne présentent rien de bien saillant.

Sections étrangères. — La section allemande n'offre aucune particularité sur le sujet qui nous occupe.

Dans les autres sections, nous citerons les vitrines de la maison Dufour (extraits de bois), dans la section italienne ; de M. OEsinger, dans la section autrichienne.

En résumé, l'Exposition de 1900 prouve, d'une façon absolument évidente, que la France a su garder le rang prépondérant qu'elle a toujours occupé dans l'industrie des extraits de bois et des extraits tannants. Ceci est tout à l'honneur des grands industriels français, des Huillard, des Dubosc, des Meissonier, et de quelques autres.

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

Par M. COFFIGNIER

Analyse des huiles (suite).

2° *Absorption d'iode.* La détermination de ce facteur, est, à notre avis, la plus intéressante à faire. On verra, par les chiffres fort nombreux que nous fournirons, qu'aucune huile ne donne un nombre aussi élevé que celui obtenu avec l'huile de lin. De plus, le chiffre de l'absorption d'iode est en rapport avec le nombre de valences libres que l'on rencontre dans les acides gras non saturés et nous avons montré l'importance qu'il fallait attacher à la présence de ces acides non saturés au point de vue de la siccativité des huiles.

Pour avoir des nombres exactement comparables entre eux il est nécessaire de toujours opérer dans les mêmes conditions.

C'est pour cela que nous commençons par indiquer très exactement la méthode que nous employons (1).

On pèse sur un verre de montre 0 gr. 300 d'huile, s'il s'agit d'une huile siccative, 0 gr. 500 dans le cas d'une huile non siccative et l'on fait passer cette quantité d'huile dans un flacon bouché à l'émeri de 250 cc. à l'aide de 10 cc. de chloroforme. On ajoute 20 cc. d'une solution alcoolique d'iode contenant :

Iode bi-sublimé..	25 gr.
Alcool à 95°.....	500 cc.

Puis 20 cc. d'une solution alcoolique de bichlorure de mercure à 60 grammes par litre.

Pour chaque série d'analyses, on mélange dans un flacon semblable à ceux servant pour les huiles : 10 cc. de chloroforme, 20 cc. de la solution d'iode et 20 cc. de la solution de bichlorure de mercure.

Après 2 heures de contact, pendant lesquelles on agite les flacons de temps à autre, on verse 25 cc. d'une solution d'iodure de potassium pur à 10 pour 100 et 100 cc. d'eau distillée, puis on titre l'iode libre restant dans chacun des essais au moyen d'une solution décimale d'hyposulfite de soude ; solution ajoutée à l'aide d'une burette jusqu'à décoloration complète en présence d'empois d'amidon.

Nous appellerons N le nombre de centimètres cubes nécessaires pour l'essai sans huile et n celui demandé pour les essais avec de l'huile. Pour chaque

(1) C'est la méthode indiquée dans la *Pratique des essais commerciaux* d'Halphen.

essai d'huile la quantité d'iode absorbé est égale à $(Nn) \times 0.0127$. On ramène à 100 en multipliant par 100 et en divisant par 0.3 ou 0.5 selon que l'on a employé 0 gr. 3 ou 0 gr. 5 d'huile.

Il est nécessaire de mesurer très exactement la quantité d'iode employée. Comme la solution alcoolique d'iode descend assez lentement dans la burette nous amenons le volume à 20 cc. puis nous attendons une minute et affleurons à nouveau à 20 cc. ; en opérant ainsi on a des quantités exactement semblables pour tous les essais et l'essai-type.

Beaucoup d'auteurs prétendent que cet essai ne donne pas des nombres certains et n'attachent pas grande importance à sa détermination. Pourtant, en opérant sur des huiles bien définies, on obtient des nombres très constants, pour une même huile, à condition toutefois de déterminer l'origine des graines. L'huile de lin, qui nous intéresse particulièrement ici, contient souvent de l'huile de ravisson et la détermination de l'absorption d'iode d'une pareille huile conduira à un nombre trop faible. De même les huiles de lin de pays et les huiles de lin de Bombay, donnent des nombres très différents.

Nous avons déterminé le nombre d'iode sur plus de 30 échantillons (dont un grand nombre de différents fabricants) et nous n'avons jamais trouvé un chiffre inférieur à 160 ; nous résumons d'ailleurs dans le tableau suivant les absorptions d'iode d'un certain nombre d'huiles de lin de Bombay :

Provenance (1)	Absorption d'iode
Douai.....	170 à 172.7
Arras.....	171.8
Marseille...	176.1
Paris.....	160 à 171
Lille.....	175.8

Il est évident que ces chiffres sont assez variables, mais le plus faible de tous est encore très supérieur aux nombres que l'on trouve avec les autres huiles. Dans le tableau suivant nous indiquons les nombres que nous avons trouvés sur des huiles de lin de différentes graines ;

Lin de pays A....	176.5 à 176.9
Lin de pays B....	173 à 175
Lin de Riga.....	176.6 à 180
Lin de Californie..	180.4
Lin d'Azof.....	176.5 à 176.9
Lin de Plata.....	161.2 à 161.7
Lin de Mayenne..	132.9

(1) Lieux de résidence des fournisseurs de l'huile analysée.

Cette huile de lin de Mayenne nous avait également donné une densité très faible et un degré Maumené anormal ; nous devons ajouter qu'elle s'était également très mal comportée en fabrication. S'il nous était resté de cette huile nous l'aurions examinée au point de vue des réactions colorées et nous sommes persuadé que nous aurions pu conclure à une huile autre que l'huile de lin.

Voici également résumé dans un tableau les chiffres que nous avons trouvés et ceux qui ont été fournis par différents auteurs.

	Nombres déterminés	Nombres d'après Halphen (1)	Nombres d'après Villon (2)
Huile			
de colza.....	100.8 à 101.8	96.3 à 99	100 (Hübl)
d'elœococca...	168.2 à 169.3	?	?
— purifiée...	167.8 à 169	?	?
d'œillette.....	138.4 à 138.8	130.5 à 136	136 (Hübl)
de chènevis...	154.7 à 155.7	122.2 à 127	143 (Hübl)
de poisson...	134.3 à 136.7	?	?
de coton.....	107.4 à 108	106 à 110.7	108.7
de cameline...	138.4 à 139.7	132.6	132.6
de ravisson...	123.4 à 124.6	?	?
de navette de Plata.....	101.4 à 101.6	102.9 à 103.6	103.6
de pavot des Indes.....	138.1 à 138.4	?	134

Nous donnons les nombres extrêmes que nous avons obtenus avec la même huile mais à des époques différentes et avec des solutions titrées différentes.

Nous avons essayé de déterminer quelle influence produisaient sur le résultat les différentes variations apportées dans la façon d'opérer :

¹⁰ *Influence du temps.* Sur une même huile de lin, nous avons fait les titrages après des temps de contact très variables et nous avons trouvé :

	n	N	Absorption d'iode.
Après 1/2 d'heure de contact.	39 cc. 9	77 cc. 5	159.2
» 1 heure » »	36 cc. 9	74 cc. 8	160.4
» 2 heures » »	36 cc.	73 cc. 8	160
» 8 » » »	33 cc. 8	71 cc. 7	160.4

On peut donc dire que le temps de contact n'a pas d'influence sur l'absorption qui se fait très rapidement. De même il n'y a aucune nécessité de mesurer exactement la quantité de chloroforme employée : nous avons trouvé 160 avec 10 cc. de chloroforme et 162 avec 30 cc.

Influence du bichlorure de mercure. Il y a lieu de mesurer exactement cette dissolution : A mesure que l'on diminue la quantité de bichlorure de mercure

(1) La pratique des essais commerciaux.

(2) Les corps gras.

on abaisse très sensiblement le chiffre d'iode : Voici les résultats obtenus avec une même huile. N a été déterminé une fois pour toutes avec 20 cc. de bichlorure de mercure.

Avec :	n	N	Absorption d'iode
20 cc. de bichlorure de mercure	36 cc. »	73 cc. 8	160
15 cc. — —	37 cc. 1	73 cc. 8	155.4
10 cc. — —	38 cc. 7	73 cc. 8	148.6
5 cc. — —	41 cc. 5	73 cc. 8	137
Sans bichlorure de mercure...	54 cc. 9	75 cc. 5	87.5

En plaçant le flacon type dans les mêmes conditions pour 5 cc. de bichlorure on trouve $N = 77$ cc., soit un nombre d'iode $= 149.7$ et pour 0 cc. de bichlorure de mercure $N = 76$ cc. 9, soit un nombre d'iode $= 93.1$.

On voit donc qu'il convient surtout, pour obtenir des résultats concordants, de mettre dans les différents essais des quantités égales et parfaitement mesurées de la solution de bichlorure de mercure.

3° *Indice brôme-soude*. La méthode est due à M. Halphen. Les quelques déterminations que nous avons faites nous ayant paru donner des chiffres peu concordants nous n'avons pas continué à déterminer couramment l'indice brôme-soude ; il paraîtrait néanmoins que l'on peut obtenir d'excellents résultats. Voici comment il est recommandé d'opérer : saponifier au bain-marie 20 cc. d'huile par 20 cc. de soude à 36° B, en ajoutant 20 cc. d'alcool. Dissoudre le savon alcalin dans l'eau bouillante et en séparer les acides gras par adjonction de 60 cc. d'acide sulfurique à 10 0/0 en volume. On opère dans un ballon de 250 cc. et on amène les acides dans le col par affusion d'eau chaude. Si la couche d'acides gras n'est pas liquide, on la chauffe légèrement à l'aide d'un bec Bunsen. On pèse sur un verre de montre 1 gramme des acides gras ; on les introduit, à l'aide de 10 cc. de sulfure de carbone, dans un flacon de 250 cc. bien bouché, puis on ajoute 100 cc. d'eau. A l'aide d'une burette graduée, on ajoute 20 cc. d'une solution renfermant 19 cc. de brôme dans 1.000 cc. de sulfure de carbone. Après 12 heures de contact, on titre le brôme au moyen d'une solution deminormale de soude, en employant comme indicateur une solution aqueuse d'éosine à 1 0/0. En même temps, on fait un titrage du brôme dans un flacon contenant : 20 cc. de sulfure de carbone bromé et 100 cc. d'eau.

Le terme de la réaction est indiqué par une coloration rose que l'on saisit assez nettement pour les essais contenant l'huile, mais plus difficilement pour

l'essai à blanc qui ne donne pas un terme net de passage.

n = nombre de cc. de soude pour l'essai contenant l'huile.

N = nombre de cc. de soude pour l'essai à blanc.

$$\text{Indice brôme-soude} = \frac{100 n}{N}$$

Nous n'avons pas trouvé, dans les ouvrages, de nombres pour l'huile de lin. Voici les nombres que nous avons obtenus, en opérant sur des huiles de lin de provenances diverses :

Huile	Provenances (1)	Indices Brôme-Soude
Lin de Bombay.	— La Fère	18.8
—	— Marseille.....	11
—	— Arras.....	8.3
—	— Paris.....	9.8
—	— Lille.....	21.6
Lin de Pays.	— Lille.....	20.9
—	— Arras.....	6.9
Lin de Riga.	— »	8.8
Lin de Plata.	— »	9

C'est la difficulté de saisir nettement le terme de la réaction qui nous a le plus gêné dans l'emploi de cette méthode.

4° *Essai au plomb précipité*. — Cet essai, indiqué par M. Livache, consiste à mesurer l'augmentation de poids des huiles, au contact de l'air et en présence du plomb précipité.

On obtient ce plomb précipité en plongeant une lame de zinc dans une solution au 1/10 de nitrate de plomb, solution légèrement acide. On lave 2 ou 3 fois à l'eau distillée le précipité formé, puis on le jette sur un entonnoir garni d'un tampon en coton de verre. Après lavages à l'alcool et à l'éther on dessèche sous une cloche à acide sulfurique pendant 2 ou 3 jours. Abandonné quelques heures à l'air libre, le plomb précipité ne doit pas accuser de différences de poids pour 2 pesées faites à 1 heure d'intervalle.

Le plomb ainsi obtenu est étalé sur un verre de montre (on met environ 1 gramme de plomb), on pèse le tout, puis on laisse tomber goutte à goutte environ 1/2 gramme d'huile ; on pèse exactement à nouveau. On fait ensuite un certain nombre de pesées à différents moments pour suivre l'augmentation de poids que l'on ramène à 100 d'huile.

On donne pour l'huile de lin 14 à 16 0/0, mais nous n'avons jamais trouvé un chiffre aussi élevé.

Voici les résultats d'une série de déterminations par cette méthode :

(1) Lieux de résidence des fournisseurs.

	Augm. 0/0 après 1 jour	Augm. 0/0 après 3 jours	Augm. 0/0 après 5 jours
Huile de lin de Bombay	2.18	8.11	9.67
— —	0.32	3.94	7.07
— —	4.02	5.41	5.88
— —	3.15	4.57	5.36
— —	3.35	5.02	5.69
— —	0	2.07	4.56
— —	0.16	4.32	5.65
— —	0	3.88	5.12
— —	0	2.08	4.80
— —	1.16	4.81	5.14
— —	0.32	4.27	5.59
— de Plata...	1.16	4.64	5.14
Huile d'eleococca	0	1.09	2.09
—	0	0.57	1.73
Huile de lin de pays....	3.09	7	8.13
— —	0.83	4.65	5.14

Cette méthode est longue et n'apporte pas un facteur intéressant : ce n'est d'ailleurs pas toujours l'huile donnant les meilleurs résultats qui accuse l'augmentation maxima.

Les dissolvants volatils.

Ils sont assez nombreux, surtout depuis que l'essence de térébenthine, qui reste toujours le principal d'entre eux, a atteint des prix absolument anormaux. C'est ainsi, en effet, que l'essence de Bordeaux qu'on pouvait avoir, il y a quelques années à peine, à un prix inférieur à 50 fr. les 100 kilogs, à certaine époque de l'année, a dépassé de beaucoup, en 1899, le prix de 100 fr.

Nous ne parlerons pas ici de l'essence de térébenthine réservant un article spécial à l'industrie du pin maritime. Nous allons donc examiner de suite les différents dissolvants qu'emploie le fabricant de vernis, aussi bien dans les cas spéciaux que comme succédanés de l'essence de térébenthine.

Benzines. — Sous ce nom on désigne commercialement toute une série des produits ne contenant parfois que des homologues supérieurs de la benzine. Ces liquides ont été employés dans l'industrie des vernis depuis le commencement du siècle. Du mélange d'hydrocarbures provenant de la distillation du goudron de houille on peut retirer la benzine proprement dite, liquide odorant et incolore dont le point d'ébullition est 80°5 et la densité à 15° c., 0,850.

Dans les benzines industrielles on rencontre les homologues de la benzine, principalement le toluène et les xylènes. Le toluène a une densité égale à 0,882 et bout à 111°; les xylènes ont des points d'ébullition voisins de 150°.

Nous donnons ci-dessous les caractères d'un certain nombre de benzines commerciales que nous avons employées ou examinées.

Benzine lourde $D_{17} = 0.913$.

Fractionnement sur 200 cc.

60 à 100°	10 cc.
100 à 110°	5 cc.
110 à 137°	16 cc.
151 à 163°	175 cc.

Benzine légère $D_{15} = 0.872$.

Fractionnement sur 200 cc.

80 à 100°	27 cc.
110 à 130°	98 cc.
130 à 150°	60 cc.

Benzine légère (autre provenance) $D_{17} = 0.871$.

Fractionnement sur 100 cc.

78 à 80°	65 cc.
110 à 116°	30 cc.

Benzine $D_{15} = 0.879$.

Fractionnement sur 100 cc.

81°	80 cc.
105 à 112°	20 cc.

Benzine lourde $D_{18} = 0.924$.

Fractionnement sur 100 cc.

90 à 130°	4 cc.
130 à 155°	20 cc.
160 à 168°	41 cc.
170 à 180°	30 cc.

Tous ces liquides contiennent en dehors de la benzine et de ses homologues, notamment les benzines lourdes, différentes impuretés. On les utilise comme dissolvants dans la préparation des vernis très communs en raison des prix très bas auxquels certains types sont offerts.

Pétrole et essence de pétrole. — Le pétrole, tel qu'on le reçoit d'Amérique ou de Russie, n'est employé que dans des cas tout à fait exceptionnels ; mais il n'en est pas de même de l'essence et de l'huile de pétrole que l'on obtient par la distillation des pétroles bruts.

L'essence légère ou *naphle* passe au-dessous de 100° ; sa densité est comprise entre 0,6 et 0,7.

L'huile de pétrole ou *huile minérale*, passe au-dessus de 120 et jusqu'à 170° ; sa densité varie entre 0,720 et 0,750.

L'essence de pétrole, et des liquides analogues, d'origines diverses, connus sous le nom de *white spirit* sont d'une très grande consommation. L'odeur est assez peu prononcée, du moins pour certains types,

et il est assez facile d'arriver à masquer celle que l'on perçoit.

Il est bien évident que, dans tous les cas, le produit final obtenu avec ces liquides a une odeur telle qu'il est impossible de le confondre avec des produits fabriqués à l'essence de térébenthine.

(A Suivre).

Fabrication du ciment Portland

par ED. NIHOUL

(Suite)

1

Etude des groupes chimiques entrant dans la constitution des ciments

I. *Silice*. — La silice existe dans la nature sous forme de quartz, de tridymite ou d'opale, cette dernière variété étant hydratée. A notre point de vue, nous avons deux variétés d'anhydride silicique à considérer : l'anhydride silicique cristallisé de densité 2,6 et la variété amorphe de densité 2,2. Cette dernière variété est plus stable à haute température ; il en résulte que le quartz augmente de volume de façon sensible quand on le chauffe. Ce fait présente une extrême importance dans la fabrication des produits réfractaires.

Le seul fait intéressant pour la fabrication des ciments, c'est que le quartz, et toutes les variétés naturelles se transforment à chaud en silice amorphe. Or, cette silice amorphe présente beaucoup plus d'aptitude chimique que la silice cristallisée. Elle est identique à celle qui provient de la décomposition des silicates. Elle dégage beaucoup de chaleur en se combinant à l'acide fluorhydrique ; elle est soluble dans les alcalis caustiques ; elle se combine à la chaux éteinte, même à froid. Ajoutons cependant que lorsqu'on maintient trop longtemps la silice amorphe à une température élevée, elle augmente de densité, celle-ci tendant à devenir égale à 2,31 ; elle cristallise et se transforme en tridymite ; sous cette forme, elle redevient réfractaire à l'action des alcalis. L'obtention de la silice amorphe est surtout facile par la calcination des silices hydratées.

Ces différentes variétés sont insensibles à l'action de l'eau et n'interviennent pas à l'état isolé dans le phénomène de durcissement ; d'ailleurs elles n'existent plus qu'en infime quantité dans le ciment fabriqué. Il n'en est pas de même à l'état de combinaison, comme nous le verrons plus loin.

II. *Chaux*. — La chaux est une base forte qui se forme par la calcination du calcaire, employé concurremment avec l'argile dans la fabrication des ciments. Ce corps se combine avidement avec l'eau en dégageant beaucoup de chaleur et en gonflant considérablement. Ce fait est d'une importance capitale dans la fabrication des ciments. En effet, tout ciment qui possède de la chaux libre au moment de l'emploi doit donner naissance à ce phénomène et occasionne la destruction de la maçonnerie. D'après les expériences de Le Châtelier, 1 0/0 de chaux libre suffit pour diminuer de moitié la résistance d'un ciment. Ce qu'il y a de plus dangereux c'est que cette chaux ne s'éteint que plusieurs mois après la mise en œuvre des matériaux ; c'est-à-dire bien longtemps après les essais de résistance tels qu'on les pratique ordinairement.

On voit déjà, dès à présent, que dans le mélange des matières premières, la chaux ne peut dépasser une certaine limite ; nous démontrerons dans la suite qu'elle doit atteindre un certain minimum.

III. *Alumine*. — On pourrait également considérer deux variétés d'alumine : l'alumine amorphe et l'alumine cristallisée ; mais celle-ci est d'une obtention difficile et on n'a réalisé sa production que sous l'influence de vapeurs de fluorure de calcium. On parvient cependant par le procédé Bayer à fabriquer de l'alumine cristallisée très analogue quant à la forme cristalline à l'hydrargyllite ; mais elle est obtenue par voie humide, ce qui n'a rien de commun avec la fabrication des ciments.

L'alumine calcinée au-delà du rouge sombre n'est pas attaquée par l'eau. Toutefois, par le refroidissement, elle absorbe facilement jusqu'à 17 0/0 d'humidité. A froid, elle est difficilement attaquée par les alcalis. A température élevée, elle s'y combine avec facilité de même qu'à la chaux.

L'alumine hydratée, qui se rencontre parfois dans les argiles est très sensible aux agents chimiques. Elle est soluble même à froid dans les acides et les alcalis étendus. L'alumine entrera très facilement en réaction soit avec la chaux, soit avec la silice pendant la calcination des matières premières.

IV. *Oxyde de fer*. — L'oxyde de fer qui se trouve principalement à l'état de peroxyde provient soit de la calcination de petites quantités de sidérite accompagnant le calcaire, soit de l'action de la chaux sur les silicates de fer renfermés dans l'argile. L'oxyde de fer peut se comporter de deux façons pendant la cuisson du ciment :

1° Se combiner avec l'anhydride silicique et don-

ner naissance à des silicates de fer qui abaissent considérablement le point de fusion de la masse.

2° Se combiner à la chaux pour donner naissance à des ferrites de chaux. L'oxyde ferrique Fe_2O_3 se comportant comme anhydride vis-à-vis des bases fortes en excès.

V. *Magnésie*. — La magnésie provient généralement de la présence de la dolomie dans le calcaire employé. Dans la fabrication du ciment, le carbonate de magnésie est transformé en oxyde. Or, cet oxyde réagit plus difficilement avec l'eau que la chaux, et la magnésie est très lente à s'éteindre. Il en résulte que ce corps peut occasionner les plus grands dégâts en désagréant le ciment très longtemps après son durcissement (1). On doit rejeter invariablement tout ciment renfermant plusieurs 0/0 de magnésie.

VI. *Acide sulfurique*. — Ce corps existe dans le ciment sous forme de sulfate de chaux anhydre. Le soufre provient généralement des cendres du combustible employé ou de cristaux de pyrite renfermés dans l'argile. Le sulfate de chaux chauffé à très haute température se combine très difficilement à l'eau et ne réagit avec l'aluminate qu'après la prise du ciment; en se combinant à l'aluminate de chaux, le sulfate de chaux peut produire la décomposition du mortier, car cette combinaison se fait en fixant une quantité d'eau considérable et en augmentant beaucoup de volume.

L'acide sulfurique est préjudiciable, et c'est en grande partie à son existence surtout sous forme de sulfate magnétique dans l'eau de mer qu'on attribue à celle-ci une influence destructive; le sulfate magnésique avec la chaux qui se trouve à l'état d'hydrate dans le ciment durci, donnant par double décomposition de la magnésie et du sulfate de chaux.

II

Etude des combinaisons réalisables dans la fabrication du ciment

Des composés assez nombreux peuvent prendre naissance quand les groupes chimiques précédemment étudiés se trouvent en présence, dans les conditions réalisées par la fabrication des ciments.

Rappelons que la chaux est en grand excès, puis vient la silice, ensuite l'alumine et l'oxyde de fer. En présence de la grande quantité de chaux indiquée par la composition moyenne, on ne pourra guère avoir affaire aux silicates d'alumine ni aux silicates de fer, pour autant bien entendu que la température

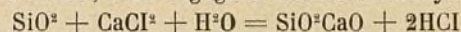
ait été portée assez haut pour permettre aux réactions chimiques de s'établir entre les différents groupes constitutifs, d'après les lois de l'affinité.

Grâce à l'énorme proportion de chaux, les groupes Al_2O_3 et Fe_2O_3 se comporteront à la façon d'anhydrides, et l'on aura surtout à considérer les *silicates*, *aluminates* et *ferrites de chaux*. On conçoit qu'un certain équilibre chimique existe néanmoins entre les différents composés, et que, indépendamment des corps précédents, on ait encore en présence des *silicates multiples*, dans lesquels entrent les bases CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO .

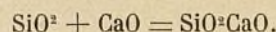
1. *Silicates de chaux*. — Les silicates de chaux sont de deux sortes : les silicates anhydres et les silicates hydratés.

A. — Les premiers sont au nombre de trois connus :

1° SiO_2CaO = wollastonite. Ce corps a été obtenu synthétiquement par Georgeu (1) par l'action de SiO_2 sur CaCl_2 , à haute température en présence de vapeur d'eau; il se dégage de l'acide chlorhydrique.



On peut encore l'obtenir d'après le procédé suivi par Berthier, en chauffant à température suffisante un mélange de SiO_2 et CaO en proportion convenable.



Il n'est pas attaqué par l'eau à moins que celle-ci ne soit acide; l'acide carbonique même suffit pour le décomposer au bout d'un certain temps, donnant de la silice d'une part, du carbonate de chaux de l'autre. Les expériences de Rebuffat (2) ont démontré de plus que ce silicate se combine par voie humide aux aluminates avec mise en liberté de chaux hydratée, au bout de quelques jours. Dans les conditions ordinaires auxquelles est soumis le ciment, il interviendra donc dans le durcissement. Ce composé est le plus fusible des silicates de chaux.

2° $\text{SiO}_2\cdot 2\text{CaO}$, orthosilicate de calcium. Il est inconnu à l'état naturel. On peut le former comme le précédent, en faisant varier les quantités des corps en présence. Landrin (3) l'a préparé en chauffant $\text{SiO}_2 + 2\text{CaO}$, à la température de fusion du fer. Ce corps se présente sous deux états allotropiques auxquels sont liées des densités différentes. La variété la plus dense est instable à froid, et lorsqu'on

(1) Comptes rendus, 99, 256.

(2) Gazz. Chim. Ital., t. XXVIII, porte II, 1898.

(3) Ann. Chim. Phys., (5), 3, 446, etc. et C. Rend., 79, 235, etc.

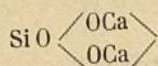
(1) Durand-Claye et Debray. Annales des Ponts et Chaussées juin 1885.

refroidit le produit obtenu par la réaction de Landrin, il se pulvérise entièrement en augmentant de volume et cela, même en l'absence de toute trace d'humidité. L'eau n'a aucune action sur ce corps sauf en présence d'acide carbonique; dans ce cas, il est plus attaquant que le précédent puisqu'il renferme plus de chaux.

Les recherches de Spencer et Newberry (1) ont démontré que lorsqu'on refroidit brusquement le silicate bicalcique, il ne se pulvérise pas et jouit de la propriété de faire prise avec l'eau, sans gonfler et en donnant une pâte très dure.

Déjà, en 1893, d'ailleurs, Erdmenger (2) avait démontré que des roches provenant d'un ciment à 610/0 de chaux présentant la propriété de se réduire en poussière par le refroidissement lent, conservaient leur cohérence quand on les refroidissait brusquement en les plongeant dans l'eau.

Zulkowski et Lössler (2) croient que le silicate bicalcique auquel ils donnent la formule



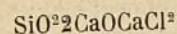
et qu'ils considèrent non comme un orthosilicate, mais comme un métasilicate basique, joue le principal rôle dans la prise des ciments. La chose n'est certainement pas exacte en ce qui concerne le ciment Portland étant données les proportions de chaux que ce produit renferme.

3° $\text{SiO}_2 3\text{CaO}$, silicate tricalcique. Ce composé est également inconnu dans la nature; il a été étudié en détail par Le Châtelier. C'est lui qui, d'après cet auteur, joue le principal rôle dans le durcissement des ciments. On n'a pu, jusqu'ici, le préparer par la méthode de Berthier. Spencer et Newberry (3) prétendent cependant l'avoir obtenu par calcination dans un four de Fletscher, alors que Rebuffat (4) et Oddo (5) n'ont pu le produire même dans l'arc électrique.

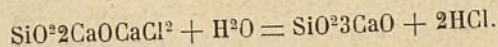
Si l'on chauffe ensemble de la silice et de la chaux, dans les proportions indiquées par la formule précédente, on obtient un mélange des deux composés précédents, et il reste un excès de chaux non combinée. Mais le produit ainsi constitué diffère cependant d'un mélange que l'on aurait fait en ajoutant

SiO_2CaO , $\text{SiO}_2 2\text{CaO}$ et CaO dans les mêmes proportions. En effet, ce dernier ne fait aucunement prise avec l'eau pure, tandis que le produit de la calcination de SiO_2 et de CaO dans la proportion $\text{SiO}_2 : 3\text{CaO}$, après extinction de l'excès de CaO , fait prise au bout d'un certain temps au contact de l'eau pure. Ce fait semble indiquer la présence d'un corps nouveau qui posséderait la propriété de faire prise avec l'eau.

Le Châtelier (1) est parvenu à le préparer à la suite de la découverte des chlorosilicates. En chauffant SiO_2 , CaO et CaCl_2 , ce savant a obtenu des cristaux ortho-rhombiques décomposés par l'eau, mais stables en présence d'alcool et dont la composition répond à la formule :



Par l'action de la vapeur d'eau sur ce composé à température supérieure à celle de la dissociation de Ca(OH)_2 , il évite la formation de ce dernier corps et l'on obtient :



Le corps ainsi obtenu se présente sous forme pulvérulente. Une pâte formée de ce silicate, placée dans l'eau bouillante, fait prise à la façon des ciments sans présenter de gonflement, ce qui démontre qu'elle ne renferme pas de chaux libre.

Le silicate tricalcique existe dans tous les ciments mais surtout dans le Portland. Toutefois, on n'est pas absolument d'accord sur la formule à assigner au silicate tricalcique rencontré dans les ciments anhydres. Les recherches pétrographiques de Thörnebohm (2) tout en confirmant celles de Le Châtelier (3) lui laissent cependant croire que ce composé, auquel il donne le nom d'*alite*, renferme de petites quantités d'aluminium. Ce chimiste est arrivé, en soumettant le ciment anhydre finement pulvérisé à l'action de liquides de fort poids spécifique à isoler cette substance, à laquelle il a donné une formule très complexe renfermant même des traces de magnésium, de sodium et de potassium. Ajoutons que cette méthode est sujette à caution et qu'elle a été reconnue défectueuse notamment par W. Fréserius (4). Thörnebohm, d'ailleurs, est loin d'y attacher lui-même une importance capitale.

B. — Les silicates hydratés semblent très difficiles

(1) *The Journal of the Society of chemical Industry*, 1897, p. 887.

(2) *Thon. Industr. Zeitung*, C. 17, S. 214, 1893.

(3) *Die Chemische Industrie*, 1898, n° 11.

(4) *Loco citato*.

(5) *Rendi Conti R. Accad. dei Lincei*, 1896, vol. V.

(1) *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Paris, Dunod.

(2) *Thonindustrie Zeitung*, 1897, S. 1148 et 1157.

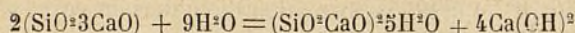
(3) *Annales des Mines*, 1887.

(4) *Zeitsch. f. angew. Chemie*, 1898, S. 451.

à isoler. On peut les préparer par l'action d'un sel soluble de chaux sur un silicate alcalin.

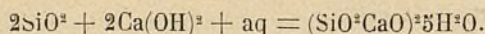
Mais la proportion de chaux renfermée dans le silicate sera fonction directe de la quantité de sel de chaux employée. D'autre part, le produit obtenu se dissocie par lavage à l'eau, en abandonnant partiellement sa base. Les deux principaux sont :

1° $\text{SiO}^2\text{CaO}21/2\text{H}^2\text{O}$: C'est celui qui, de tous, paraît le plus stable. D'après Le Châtelier, ce corps jouerait le principal rôle dans la prise des ciments et proviendrait de la décomposition par l'eau du silicate tricalcique, SiO^2_3CaO . Celui-ci, dont les particules sont reconnaissables dans le ciment anhydre par leurs caractères cristallographiques et optiques, n'existe pas dans le ciment hydraté, mais on observe en échange dans ce dernier de grandes quantités de cristaux lamellaires de $\text{Ca}(\text{OH})^2$. La réaction qui leur a donné lieu peut s'exprimer par la formule :



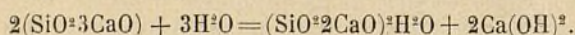
Remarquons de nouveau que cette réaction écarte complètement l'hypothèse d'une dissociation du silicate tricalcique en un silicate inférieur et en chaux libre. D'ailleurs, s'il en était ainsi, la chaux vive, mise en liberté, gonflerait au contact de l'eau en s'éteignant et en dégageant beaucoup de chaleur, faits que l'on n'observe pas.

Ajoutons que ce même silicate hydraté est susceptible de se former par l'action de la silice amorphe sur la chaux hydratée :



Cette réaction est fréquente dans les ciments de pouzzolane.

2° $\text{SiO}^2_2\text{CaO}1/2\text{H}^2\text{O}$. Rebuffat, se basant sur la quantité d'eau fixée pendant la prise du ciment, a conclu à la formation tout ou moins partielle de ce composé. Il se produirait par suite de l'équation :



D'après cet auteur le silicate métacalcique hydraté ne persisterait pas dans les ciments après la prise, à cause de son aptitude à réagir avec les aluminates pour donner des silicates doubles d'alumine et de chaux.

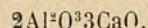
II. *Aluminates de chaux*. — Comme pour les silicates, il y a lieu de considérer les aluminates anhydres et les aluminates hydratés.

A. *Les aluminates anhydres* sont au nombre de trois principaux. Al^2O^3 en présence de CaO , à haute température, se comporte à peu près comme SiO^2 et suivant la quantité de chaux mise en présence et la

température, on peut obtenir la formation de $\text{Al}^2\text{O}^3\text{CaO}$; $\text{Al}^2\text{O}^3_2\text{CaO}$; $\text{Al}^2\text{O}^3_3\text{CaO}$.

Rivot (1) signala le premier leur formation dans la cuisson des chaux hydrauliques et des ciments et il leur attribua le durcissement de ces produits.

Les deux premiers, étudiés par Landrin (2), ont été reconnus solubles dans l'eau à raison de 1/2 0/0 quand ils sont anhydres. Mais ces composés s'hydratent rapidement pour donner naissance à des aluminates hydratés tellement insolubles dans l'eau qu'on ne peut que très difficilement déceler l'alumine dans les eaux-mères. La formule du second a été contestée par Le Châtelier qui lui assigne la composition :

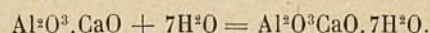


D'après Le Châtelier, ces aluminates ne pourraient exister qu'en minime quantité dans les ciments, étant donnée la forte proportion de chaux. On y rencontrerait en abondance un aluminate plus riche en chaux auquel il a assigné la formule $\text{Al}^2\text{O}^3_3\text{CaO}$. Cet aluminate ne fond qu'à 180°; ses cristaux sont du système cubique.

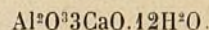
Lorsqu'on veut former des composés plus riches en chaux, on se bute aux mêmes difficultés que pour les silicates, c'est-à-dire qu'on obtient des mélanges qui gonflent dans l'eau en dégageant beaucoup de chaleur, ce qui semble indiquer qu'on a affaire à des mélanges d'aluminates définis et de chaux libre.

B. *Aluminates hydratés*. — Au contact de l'eau, les trois aluminates de chaux dont nous venons de parler sont susceptibles de donner naissance à des solutions sursaturées laissant cristalliser très rapidement des aluminates hydratés fixant un grand nombre de molécules d'eau pour ainsi dire complètement insolubles dans le véhicule (3). Le nombre de molécules d'eau fixées varie suivant que le produit se trouve en présence d'eau pure ou d'eau de chaux.

Rebuffat (4) se basant sur les quantités d'eau fixées par hydratation fait intervenir surtout l'aluminate monocalcique.



Le plus intéressant des aluminates hydratés correspond à $\text{Al}^2\text{O}^3_3\text{CaO}$ et a pour formule :



L'aluminate hydraté $\text{Al}^2\text{O}^3_3.4\text{CaO}.6\text{H}^2\text{O}$, que Le Châtelier a obtenu en faisant réagir de l'eau de chaux

(1) *Docimasia*, t. II, p. 630 et 632.

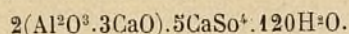
(2) *Loco citato*.

(3) Le Châtelier. *Annales des Mines* sept. octobre 1893.

(4) *Rend. Ra. Accad. delle scienze di Napoli*, 1896.

sur une solution d'aluminate anhydre ne peut se former qu'accidentellement dans la prise des ciments. Les aluminates riches en chaux cèdent de très petites quantités de base à l'eau par le contact prolongé avec le dissolvant.

L'aluminate hydraté $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, qui se forme dès le début de la prise des ciments (mais qui dans la suite perd une certaine quantité de chaux) jouit de la propriété reconnue par Candlot (1) de se combiner avec le sulfate de chaux en donnant naissance à un composé très hydraté qui se forme en donnant une énorme augmentation de volume et auquel on attribue la formule :



Ce composé prend naissance au contact de l'eau de mer, toujours plus ou moins riche en sulfate de magnésie. Ce dernier, au contact de l'hydrate calcique renfermé dans le ciment durci, donne du sulfate de chaux qui se combine alors à l'aluminate. C'est en grande partie à cette cause qu'on attribue la destruction des constructions en ciments par l'eau de mer.

III. *Ferrites*. — En présence d'un très grand excès de chaux, l'oxyde ferrique Fe_2O_3 se comporte à la façon de Al_2O_3 ; c'est-à-dire qu'il réagit comme anhydride. Il est à remarquer de plus que les seuls ferrites faciles à obtenir sont les ferrites très basiques. Le Châtelier a essayé d'obtenir le ferrite monocalcique $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ en chauffant un mélange moléculaire de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$. Dans ces conditions, la température à atteindre est tellement élevée que Fe_2O_3 se transforme en oxyde salin Fe^+O , quelque oxydante que puisse être l'atmosphère du milieu.

Si l'on augmente la proportion de chaux, on obtient suivant les quantités employées $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ ou bien $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{CaO}$, n étant plus grand que deux. Ces ferrites sont de couleur foncée et sont très fusibles. Contrairement au ferrite monocalcique, ils se produisent à température relativement basse, tout comme les aluminates, donc au début de la cuisson. Ces corps sont destinés à être décomposés plus tard par la silice amorphe produite à haute température, avec formation d'une part de silicates de chaux, d'autre part de silicates de fer.

Les expériences de Tetmayer ont démontré que ces composés sont dissociés par l'eau et se comportent comme un mélange de Fe_2O_3 et de CaO , c'est-à-dire qu'ils gonflent et s'éteignent tout comme de la chaux vive. L'extinction, toutefois, se faisait beaucoup

moins vite et c'est ce qui les rend dangereux. On sait en effet que la chaux vive pure mélangée au ciment cuit s'hydrate toujours avant la prise de ce dernier. Tetmayer a pu de la sorte mélanger jusque 12 0/0 de chaux pure au ciment sans obtenir de résultats fâcheux. Il n'en est évidemment pas de même quand la chaux provient d'un calcaire argileux, l'extinction étant alors considérablement ralentie par la gangue silicatée.

En faisant digérer pendant longtemps un mélange de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on peut obtenir un ferrite hydraté très fortement attaqué par l'anhydride carbonique; il a pour formule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{aq}$. Il cède facilement de la chaux à l'eau et se comporte sous ce rapport comme les silicates et les aluminates hydratés. D'après Le Châtelier, il existerait dans quelques ciments à prise rapide.

IV. *Silicates multiples*. — Comme nous l'avons dit déjà, par l'action de la haute température des fours, la silice amorphe formée attaque les ferrites de chaux d'abord, les aluminates ensuite, de façon à constituer les silicates de chaux rencontrés dans le ciment. L'opération se fait d'autant plus facilement que les premiers de ces composés sont de beaucoup les plus fusibles. Les ferrites étant décomposés d'abord, il importe peu, comme l'ont démontré les recherches le Spencer et Newberry (1) que l'alumine soit partiellement remplacée par de l'oxyde de fer dans la composition moyenne que nous avons indiquée pour les ciments de bonne qualité. Toutefois l'assertion de ces auteurs que Fe_2O_3 peut remplacer complètement Al_2O_3 paraît sujette à caution.

Les oxydes de fer et d'alumine mis en liberté se combinent à leur tour à l'excédent de silice pour constituer des silicates multiples de chaux, de fer et d'alumine. Le Châtelier attribue à ces silicates la formule : $2\text{SiO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} 3\text{CaO}$. En réalité, il est probable que ces différents groupes chimiques peuvent être affectés de coefficients variables, d'après la composition des matières en présence.

Dans tous les cas, ces silicates multiples participent de cette propriété caractéristique des sels doubles, d'être facilement fusibles. Cette propriété est précieuse dans la fabrication des ciments; ils interviennent, en effet, comme fondants et c'est dans ce milieu plus ou moins fluide que les différents produits dont nous avons parlé peuvent se constituer. Ils agissent donc à la façon de l'eau dans les réactions chimiques mobilisant les molécules des corps

(1) Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale, juillet 1890.

(1) Loco citato.

en présence. Leur formation constitue, par suite, un puissant adjuvant dans la fabrication du ciment Portland.

Ajoutons, cependant, que leur production ne doit pas être exagérée, sinon la masse en fusion collerait aux parois des fours, ce qui hâterait considérablement leur destruction et ce qui rendrait presque impossible l'emploi des fours coulants.

(A suivre).

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

Renforcement du papier filtre.

On connaît la fragilité du papier filtre employé habituellement dans les laboratoires. Voici une méthode indiquée par le *National Druggist* pour le rendre plus résistant.

Le traitement qu'il s'agit de faire subir au papier filtrant consiste tout uniment à le plonger dans l'acide nitrique à 1.423, puis à le laver soigneusement et à le faire sécher. Dès lors, il constitue un tissu qui possède des propriétés remarquables. Tout d'abord, il perd de son poids et il reste absolument perméable aux différents liquides sans affecter en aucune manière les liquides qui le traversent. Il demeure souple comme un chiffon, et cependant il reste très solide puisqu'on peut le manipuler brutalement sans qu'il se déchire. Enfin, sa résistance à la pression est augmentée de 100 0/0.

Le pétrole en métallurgie

D'après *Stahl und Eisen* le pétrole serait employé en Russie comme combustible dans la métallurgie du fer pour toutes les catégories de fours à sole et à creusets. Au dire de Preiner ce ne serait que pour les hauts-fourneaux que son emploi serait moins indiqué. La gazéification et la combustion s'effectuent dans le même espace. — Ce n'est pas d'aujourd'hui que l'on parle d'employer le pétrole en métallurgie, par contre ce n'est que dans les derniers temps que l'on s'est lancé réellement dans cette voie.

Stahl und Eisen parle également de l'emploi des oxydes de fer titanifères. Les principaux gisements se trouvent dans l'Amérique du Nord et en Scandinavie. La teneur en titane est assez élevée, mais comme le fer que l'on peut en obtenir est de qualité supérieure, on va également chercher à utiliser ces minerais. En dépit de l'abondance des gisements d'oxydes de fer, il n'y en a pas assez pour la consom-

mation, aussi la métallurgie actuelle s'adresse à tous les minerais imaginables.

Le mercure en Californie

Dans la *Oesterreichische Zeitschrift für Berg und Hüttenwesen* G. Kroupa parle de la fabrication et de l'extraction du mercure en Californie. Les fours qui sont actuellement adoptés pour le traitement du minerai appartiennent aux types Hüttner et Scott. La condensation s'effectue dans des chambres en maçonnerie, mais il paraîtrait que 5 0/0 de mercure s'échappent de ces chambres.

Les usines de New Almaden ne sont plus aussi prospères que par le passé, leur production annuelle est bien moindre, cependant comme les établissements de la *Napa Consolidated Quicksilver Mining Company* ont réussi à produire une certaine quantité, la production totale du pays est à peu près constante.

Acide vanadique des hauts-fourneaux

Une étude de Blum publiée par *Stahl und Eisen* montre qu'en partant de minerais à teneur en vanadium ne dépassant pas 0,01 0/0, on arrive à faire entrer ce métal dans les fers bruts qui en contiennent alors environ 0,015 0/0. Dans les traitements ultérieurs de ces fers bruts on obtient à la surface une couche de scories qui renferment jusqu'à 2,56 0/0 d'acide vanadique. L'auteur préconise l'emploi de ce produit secondaire comme point de départ de la fabrication du vanadium. Vu les quantités gigantesques de minerais traités dans les hauts-fourneaux, on voit que la quantité de vanadium produit pourrait être considérable. Malheureusement jusqu'à présent les emplois du vanadium sont assez limités.

Calcination des minerais de plomb en présence de la chaux et de l'air.

La *Oesterreichische Zeitschrift für Berg-und Hüttenwesen* décrit la méthode de grillage des minerais de plomb de Huntington et Heberlein. Un mélange de galène avec 6 à 15 0/0 de chaux, porté à 700°, puis refroidi à 500° donne une forte proportion de sulfate de plomb. Le produit obtenu étant traité au convertisseur donne une matière désulfurée compacte qui résulte de l'action de l'oxygène de l'air sur le mélange de chaux, de sulfate et de sulfure de plomb. — Cette opération nous montre bien nettement comment, dans certains cas, la chaux peut agir comme porteur d'oxygène.

La même revue parle des gisements de fer de l'île de Terre-Neuve qui sont exploités depuis 1892. La production quotidienne dépasse 2500 t. Il paraîtrait que ces gisements ont 90 m. de largeur sur une longueur d'environ 5 kilomètres et ne sont recouverts que d'environ 3 m. d'épaisseur de terre.

L'or en Nouvelle-Zélande.

Les *Transactions of the American Institution of Mining Engineers* publient un mémoire de James Park sur l'extraction de l'or en Nouvelle-Zélande, en particulier sur les divers procédés de traitement au cyanure. Depuis l'emploi des méthodes de broyage humide, c'est à dire depuis 1897, le rendement de l'extraction a été de 84 à 87 0/0 de l'or et les frais ont atteint un peu plus de 5 francs la tonne. L'auteur recommande un grillage préliminaire dans le cas de minerais renfermant du cuivre, car autrement on aurait de mauvais résultats et il serait difficile de traiter directement au cyanure. Après le grillage préliminaire on lessive à l'eau ce qui enlève le chlorure de cuivre. Avec ce grillage préliminaire l'auteur aurait réussi à extraire 92 0/0 de l'or et 85 0/0 de l'argent d'un minerai à pyrites de fer et à 8 0/0 de cuivre.

Action de l'eau de mer sur le ciment.

Dans le *Journal of the Franklin Institute* Cooper montre que l'eau de mer agit de façon défavorable sur le mortier de ciment, en particulier en diminuant sa résistance. En conséquence il ne faut pas se servir d'eau de mer pour le gâchage du ciment. D'autre part il a été également reconnu que l'eau de mer agit défavorablement sur les mortiers de ciment gâchés à l'eau douce. — La question est bien vieille. Il y a longtemps déjà des expériences avaient été faites à ce sujet dans divers laboratoires, entr'autres dans celui du Génie Militaire Français à Boulogne-sur-Mer. Ici même nous avons déjà parlé de nos essais, en publiant quelques-uns des résultats. Nous en publierons d'autres un peu plus tard.

Une autre question se rattachant au ciment est examinée dans la *Thonindustrie Zeitung*. Il s'agit de la teneur en magnésie. Von Blaese se basant sur une série d'expériences dit qu'une teneur de 5 0/0 peut être considérée comme absolument inoffensive et que pour certains mortiers maigres on peut bien aller jusqu'à 8 0/0.

Soudure à froid pour le fer.

Les pièces de fer que l'on ne peut pas chauffer pour les souder peuvent être assemblées à froid de la manière suivante, selon la formule donnée par *Praktische Maschinen-Constructeur* : On recouvre les extrémités à réunir d'un mastic formé de 6 parties de soufre, 6 de céruse et 1 de borax diluées dans de l'acide sulfurique concentré, et on presse fortement les deux pièces l'une contre l'autre. On laisse reposer pendant cinq à sept jours ; la soudure est alors assez forte pour que l'on ne puisse plus séparer les deux pièces, même en frappant au marteau la partie où a été faite la jonction.

EUG. ACKERMANN.

BREVETS D'INVENTION

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

296 740 — 31 janvier 1900. — **Société H. et V. Pataky.** — **Procédé pour la fabrication directe d'acide chlorhydrique au moyen de chlore et d'hydrogène.**

La marche de ce procédé est la suivante :

Un système d'appareils en grès, établi dans un bain-marie installé pour pouvoir chauffer et rafraîchir à volonté est rempli de charbon de bois, grossièrement pulvérisé et dans celui-ci on introduit alors simultanément en quantités moléculaires voulues ou avec excès d'hydrogène du chlore et de l'hydrogène.

A la surface du charbon, le chlore et l'hydrogène se combinent en acide chlorhydrique qui est absorbé par le charbon. Au début, il est avantageux de chauffer légèrement l'appareil à l'aide du bain-marie. Plus tard, lorsque la marche de la production d'acide chlorhydrique est plus active, ce chauffage est superflu ; bien plus, pour une production très intense, il est même tout indiqué de refroidir l'appareil, pendant un certain temps, au moyen du bain-marie. Aussitôt que le maximum d'absorption de l'acide chlorhydrique par le charbon a été atteint, celui-ci, par suite de la formation continue de gaz acide chlorhydrique par l'introduction de nouvelles quantités de chlore et d'hydrogène, restitue l'acide chlorhydrique combiné dans la mesure de la production de nouvelles quantités d'acide. Il se produit ainsi un développement régulier d'acide chlorhydrique, et si l'on introduit le chlore et l'hydrogène exactement dans le rapport moléculaire voulu ou par prudence, avec un léger excès d'hydrogène, on obtient un acide chlorhydrique chimiquement pur avant tout exempt de chlore et de l'hydrogène.

Le gaz acide chlorhydrique ainsi formé est ensuite recueilli dans l'eau et utilisé après de la façon habituelle.

296 811. — 3 février 1900. — **Morane Lucien.** — **Perfectionnements dans les procédés de fabrication du celluloid, par M. Lucien Morane.**

La cellulose (coton ou papier) est transformée en nitrocellulose, cette nitrocellulose est mise en pulpe, blanchie et lavée par les procédés usuels.

Après lavage, la nitrocellulose est essorée, puis comprimée en pain dans des presses hydrauliques, de façon à ce qu'elle ne contienne plus que 15 à 20 p. 100 d'eau.

Cette nitrocellulose, encore humide, est dissoute dans un dissolvant facilement volatilisable; cette solution est refoulée à travers des appareils épurateurs qui retiennent toutes les impuretés, puis conduite dans une chambre fermée en communication d'un côté avec un ventilateur et de l'autre avec un canal dans lequel se trouvent des tuyaux de vapeur, un registre permet de régler l'entrée de l'air dans la chambre et par conséquent sa température, qui doit être à peu près celle de l'ébullition du dissolvant employé. Le ventilateur refoule les vapeurs et l'air aspiré dans un appareil de condensation suffisamment refroidi pour condenser les vapeurs du liquide employé comme dissolvant.

La solution de nitrocellulose épurée par son passage dans les épurateurs arrive par un tuyau principal dans le haut de la chambre chaude; ce tuyau principal se divise en une série de tuyaux plus petits munis de tubulures très fines par où sort la solution de nitrocellulose. La solution s'écoule ainsi en fils très fins dans l'air chaud et le dissolvant ou au moins une grande partie s'évapore très rapidement; le fil de nitrocellulose tombe et arrive à peu près sec au bas de la chambre où il est recueilli dans un bassin.

La masse de ces fils est alors mélangée à une proportion convenable de camphre et d'alcool, puis malaxée sur des lamineurs, mise en blocs et coupée en feuilles ou bâtons, comme cela se pratique dans le procédé ordinaire de fabrication de celluloid.

Nous devons cependant faire remarquer que la nitrocellulose ayant été préalablement dissoute, le travail de la masse sur les lamineurs peut se faire plus facilement, plus rapidement et avec, si on le désire, moins de camphre et moins de dissolvant liquide que lorsque ce travail se fait par la méthode ordinaire.

296 371. — 22 janvier 1900. — Société Von Glenc, Kornmann et Cie. — Procédé d'épuration des eaux salées.

296 400. — 23 janvier 1900. — Berger. — Perfectionnements dans les boudineuses pour savons.

296 430. — 24 janvier 1900. — Kroustein. — Fabrication de vernis, baumes et résines.

296 264. — 18 janvier 1900. — Pzillas. — Presse pour le moulage de plaques ou blocs de sucre, d'argile ou autre matière analogue de dimensions analogues.

296 240. — 17 janvier 1900. — Vogt. — Procédé pour incorporer des gaz dans les liquides.

296 466. — 24 janvier 1900. — Chronow et Lacombe. —

Procédés complets de distillation des bois au moyen de l'appareil dit : *Le Parfait*.

296 476. — 16 janvier 1900. — Société Vallston et Cie. — Réfrigérant rotatif pour les vins et autres liquides.

296 246. — 17 janvier 1900. — Einwaechter. — Nouveau procédé de fabrication de manchons incandescents.

296 230. — 17 janvier 1900. — Egender. — Procédé pour la production d'alcool solide.

296 525. — 25 janvier 1900. — Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de bases oxybenzylamines et de benzylamines hydrogénées et pour la transformation des dernières en aldéhydes cycliques hydrogénés (terpénéaldéhydes).

296 526. — 25 janvier 1900. — Bessière. — Filtre à pression.

296 586. — 27 janvier 1900. — Société Deutsche Thermophor Actiengesellschaft. — Dispositif pour provoquer la cristallisation.

296 628. — 29 janvier 1900. — Société dite Actien Gesellschaft für anilin fabrikation. — Procédé de production de nouveaux colorants de la série de la naphthacridine.

296 634. — 29 janvier 1900. — Poppe. — Perfectionnements dans la fabrication de la margarine.

296 512. — 25 janvier 1900. — Hamet. — Procédé de traitement des écorces sèches des plantes caoutchoutifères pour en extraire le caoutchouc.

296 521. — 25 janvier 1900. — Production par synthèse du caoutchouc.

296 654. — 30 janvier 1900. — Higgins. — Perfectionnements apportés à la digestion de l'amidon et à la fabrication des colles de dextrine et autres produits.

296 500. — 25 janvier 1900. — Reepmaker. — Nouveau dispositif de sûreté empêchant le remplissage des bouteilles.

296 564. — 26 janvier 1900. — Thommeret-Gélis. — Application nouvelle de persulfure d'arsenic mélangé à la chaux ou autres alcalis, par le dépilage des peaux.

296 589. — 27 janvier 1900. — Nouveau mode de chauffage par l'eau permettant d'atteindre de très hautes températures.

296 605. — 29 janvier 1900. — Bachmann. — Machine à fabriquer de la glace.

296 734. — 31 janvier 1900. — Söngen. — Nouveau système de filtre.

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^{ie}.