

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° 132.

TOME XI.

DÉCEMBRE 1900

LA Chimie industrielle à l'Exposition de 1900

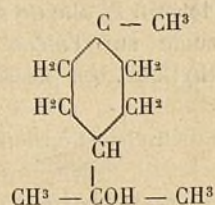
4° Les parfums artificiels

PAR LÉON GUILLET.

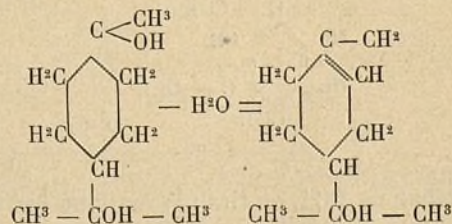
L'industrie des parfums artificiels est l'une des rares industries synthétiques qui soit, en France, dans un état brillant. Les quelques expositions qui y ont trait et dont l'une constitue, sans contredit, l'un des clous du Groupe XIV, présentent un intérêt tellement particulier qu'il nous est nécessaire de nous arrêter à ces produits. A cet effet, nous décrirons les méthodes les plus employées pour préparer ces composés, en insistant sur les derniers progrès effectués. Nous décrirons ensuite les expositions de la classe 87.

Les parfums artificiels peuvent être divisés suivant leurs fonctions en alcools, éthers, aldéhydes, cétones, phénols, produits nitrés.

Alcools. Le principal est le *terpinéol*. C'est un alcool à fonction éthylénique.



L'industrie le prépare en déshydratant la terpène par l'acide phosphorique; la formule de décomposition est la suivante :



Le *terpinéol* est plutôt employé dans des mélanges, notamment pour le lilas et le muguet. Il est particulièrement recherché en savonnerie; car il possède une fixité remarquable en présence des alcalis.

Il faut également citer d'autres alcools terpéniques, tel que le géraniol, le linalool, et surtout le rhodinol. Ce dernier est fabriqué dans plusieurs usines, notamment pas la Société Chimique des Usines du Rhône et la Société anglo-française des parfums perfectionnés. La première exploite un procédé breveté par lequel elle extrait des feuilles de géranium les alcools qui y sont contenus. Ce sont le géraniol et le citronnellol, dont le mélange constitue le rhodinol, après recueillage on chauffe en autoclave avec de l'acide acétique cristallisable ; on traite par l'eau, on distille, on recueille la partie qui passe entre 118 et 722^{ms} sous une pression de 10 millimètres et l'on saponifie. Il n'y a plus qu'à laver, et rectifier.

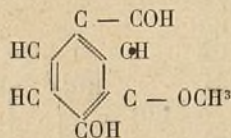
Ethers. Dans la série grasse, l'on rencontre quelques éthers intéressants, tels que les acétates de linalool, de géraniols, etc.; ces produits ne sont pas encore dans le commerce.

Dans la série aromatique, il faut citer tout d'abord le salicylate de méthyle $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup COOCH^3 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, découvert par Cahours et qui est le premier parfum artificiel connu ; il constitue l'essence de Wintergreen.

Le benzoate d'éthyle et de méthyle sont encore employés. Le premier n'est autre que l'essence de Niobé. Les éthers cœnanthique et cœnanthylque forment les essences de cognac et de marc de raisin. On sait que l'éther cœnanthylque s'obtient en oxydant, par l'acide azotique, le suif, l'huile de ricin, etc.. En faisant réagir cet acide sur l'alcool absolu, on obtient l'éther cœnanthylque, qui possède le goût du cognac.

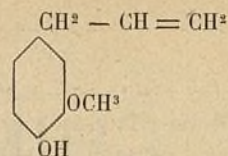
Enfin le cinnamate d'éthyle est également employé en parfumerie.

Aldéhydes. Le principal est la *vanilline* ou aldéhyde méthylprotocatéchique, correspondant à la formule.

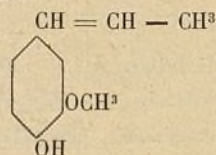


Au début, en 1874, on tirait la vanilline de l'alcool conférylique que l'on oxydait par le mélange chromique (Tiemann et Haarmann).

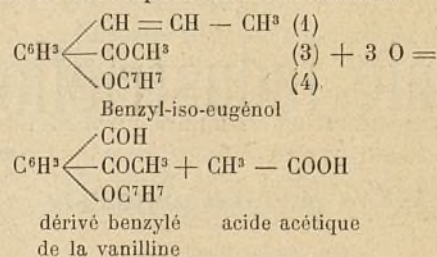
A l'heure actuelle on prépare la vanilline en traitant les clous de girofle. On retire de ceux-ci par simple distillation à l'eau un produit nommé *eugénol* et correspondant à la formule :



Cet eugénol est transformé en *isœugénol* par simple fusion sur la potasse caustique. On obtient le produit de formule :



Il ne reste plus qu'à oxyder le composé ainsi obtenu. C'est là que les méthodes se différencient. Si l'on cherche à produire directement l'oxydation de l'*isœugénol* par les méthodes ordinaires, on n'obtient que des rendements très faibles. Il faut passer par des produits intermédiaires, tels que l'acétyl-*isœugénol* (Brevet de Laire de 1876) ou ce qui est mieux le benzylisœugénol (Brevet Haarmann et de Laire, 1890) qui donnent de très bons résultats ; la formule de décomposition est la suivante :



Ce dérivé benzylé est traité à froid par l'acide chlorhydrique et donne du chlorure de benzyle et la vanilline, qui est extraite par le bisulfite de soude (principe général de l'extraction des aldéhydes) et purifiée par des dissolutions et des cristallisations successives.

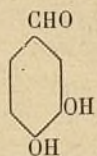
Il a été pris un très grand nombre de brevets au point de vue des méthodes d'oxydation. C'est ainsi que M. de Laire a fait breveter l'emploi du peroxyde de sodium ; d'autres, le chlorure de chromyle.

Mais un procédé extrêmement intéressant est celui découvert par MM. Otto et Verley et pratiqué dans l'usine de la Société Anglo-française des parfums perfectionnés à Courbevoie.

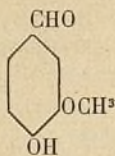
Ce procédé est basé sur l'oxydation directe de l'*isœugénol* par l'ozone. Si, en effet, on se reporte à la formule d'oxydation écrite plus haut, l'on voit que la quantité d'oxygène entrant en réaction est O^3 , c'est-à-dire la molécule d'oxygène.

M. Verlez a établi, dans l'usine qu'il dirige, une énorme batterie d'ozoneurs du système qu'il créa en 1896 et les résultats obtenus par ce récent moyen industriel d'oxydation sont très bons. Nous verrons d'ailleurs qu'ils s'étendent à la préparation de certains produits autres que la vanilline, qui sont également préparés par oxydation.

Nous devons citer encore d'autres méthodes qui sont mises en pratique aux Usines du Rhône. Elles sont basées sur l'emploi de l'aldéhyde protocatéchique. En comparant les formules de ce produit et de la vanilline, on voit qu'elles ne diffèrent que par une méthylation.

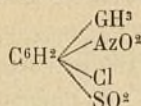


aldéhyde protocatéchique



vanilline

D'après un premier brevet, les Usines du Rhône préparent le paranitrosulfotoluène chloré :



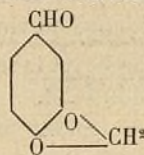
En le condensant avec l'aldéhyde protocatéchique, et, cette condensation étant faite, laquelle se fait en para et immobilise en quelque sorte le groupement OH qui occupe cette position, on méthyle par la méthode ordinaire. On décompose ultérieurement le composé provenant de la condensation et l'on obtient la vanilline.

Depuis la même Société a pris un autre brevet pour préparer le même produit, par l'intermédiaire de l'éther méthylcarbonique de l'aldéhyde protocatéchique. Il suffit de traiter ce produit par le sulfate de diméthyle.

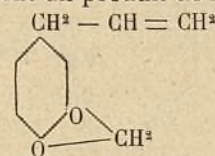
La vanilline a acquis au point de vue commercial une importance considérable: chocolatier, confiseurs, pâtisseries, distillateurs en font une consommation énorme. La production mensuelle de la France, qui ne comprend que trois usines, dépasse 1.500 kilos.

D'autre part les méthodes nouvelles ont une influence énorme sur le prix de vente. En 1876, la vanilline valait environ 8.750 francs le kilo; à l'heure actuelle, elle ne vaut plus que 115 francs; si la vanilline n'est pas le produit qui rapporte le plus de l'industrie des parfums artificiels, il est tout au moins celui dont la fabrication est la plus importante. En outre, l'on peut ajouter que dans cette fabrication la France occupe un rang des plus importants, si ce n'est même le premier.

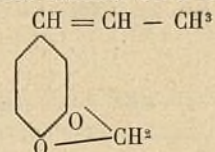
Un autre aldéhyde, qui a également son importance en parfumerie, c'est l'héliotropine ou pipéronal, qui n'est autre que l'aldéhyde méthylène dioxybenzylique, correspondant à la formule :



Ce produit se prépare d'une façon absolument analogue à la vanilline. En effet, on commence par extraire le safrol de l'essence de sassafras par la vapeur d'eau; on obtient un produit de formule :



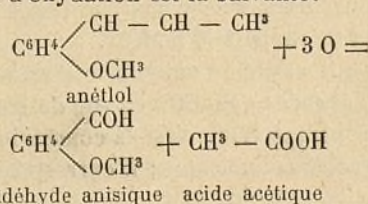
On transforme ensuite ce safrol en isosafrol, par distillation sur la potasse fondue. On a le composé :



Il ne reste plus qu'à l'oxyder. Cette opération peut se faire directement par l'ozone, ou bien par le mélange chromique.

Le composé ainsi préparé est mélangé avec un peu de vanilline et donne alors les parfums à l'héliotrope, qui sont très employés en savonnerie.

Il faut encore citer comme aldéhyde, la paraméthoxybenzaldéhyde ou aldéhyde anisique. On l'obtient en oxydant l'essence d'anis qui contient surtout de l'anéthol. Comme oxydant, on peut employer toujours le mélange chromique ou l'ozone. La formule d'oxydation est la suivante.



On extrait l'aldéhyde ainsi formé par le bisulfite de soude.

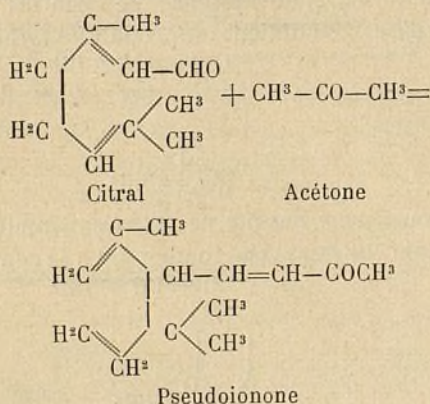
Ce produit est très peu employé seul; mais il entre dans les bouquets connus sous le nom d'aubépine ou de foin coupé.

A titre de mémoire, il faut ajouter l'aldéhyde benzylique ou essences d'amandes amères (MM. Lauth et Grimaux); l'aldéhyde toluïque ou jacinthe;

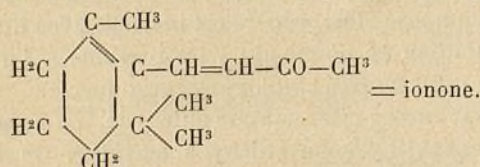
- l'aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle artificielle; l'aldéhyde salicylique ou essence de reine des prés et enfin le citral, que l'on extrait de l'essence de lemongrass et qui joue le rôle principal dans la préparation de l'ionone ou violette.

Cétone. — L'ionone est la seule cétone intéressante au point de vue industriel.

Elle constitue la violette artificielle. Pour la préparer (méthode de Tiemann) on part du citral, retiré de l'essence de lemongrass, on le traite par l'acétone. On obtient la pseudoionone :

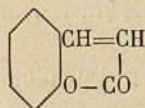


Cette pseudoionone se transforme en son isomère l'ionone par simple action des acides, notamment de l'acide sulfurique. On obtient le produit cyclique :



- La Société de Laire exploite en grand ce procédé.
- L'ionone du commerce contient deux isomères qu'on a nommé l' α et le β ionones. C'est en 1893 que ces produits apparurent sur le marché sous le nom de violette, dont ils rappellent l'odeur.

Anhydride. — Il existe un anhydride d'acide que l'on prépare en grandes quantités en vue de son utilisation pour la parfumerie : c'est la coumarine, ou anhydride de l'acide coumarique ; il correspond à la formule :

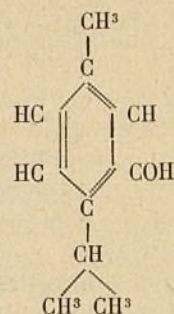


La synthèse de ce composé qui a été obtenu en faisant réagir l'aldéhyde salicylique sur l'acétate de sodium et l'anhydride acétique (Perkin, 1867), n'est pas devenue industrielle.

On a extrait pendant longtemps, la coumarine de la fève de Tnoka.

A l'heure actuelle on fait purement et simplement l'épuisement méthodique des feuilles de *Liatris*. La coumarine sert surtout à fixer les parfums.

Phénols et leurs éthers. — Parmi les phénols constituant des parfums artificiels, nous citerons l'eugénol et l'isoeugénol, le safrol et l'isosafrol, dont nous avons déjà parlé ; le thymol qui correspond à la formule :



et que l'on extrait de l'essence d'ajowan par la soude ; l'anéthol que l'on retire de l'essence d'anis russe.

Parmi les éthers de phénols, quelques-uns ont leur importance, entr'autres : les éthers méthylique et éthylique du β naphthol.

Le premier est connu sous le nom de yara-yara ; ils sont, tous deux, employés en savonnerie.

Produits nitrés. — Les seuls produits nitrés, à part la nitrobenzine ou essence de mirbane, qui soient intéressants, sont les muscs artificiels dont l'industrie est très récente, puisque le premier brevet a été pris en 1888 (brevet Baur).

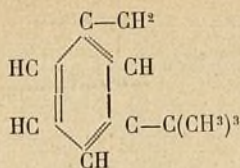
Tous les muscs dérivent de la benzine par nitration et par substitution.

On distingue les composés binitrés et trinitrés. Parmi les premiers, les plus importants sont les bromonitrobutylxylène, le dinitrobutyltolylcétone préparé par M. Mallmann (1894) en nitrant les cétones du butyltoluène, l'aldéhyde dinitrobutyltoluïque en nitrant l'aldéhyde butyltoluïque (1896) ; ces trois composés sont les types des muscs binitrés.

Les muscs trinitrés comprennent trois types importants : 1° le trinitrosobutyltoluène ; 2° le trinitrosobutylxylène ; 3° les dérivés halogés du premier de ces corps.

Le trinitrosobutyltoluène, obtenu par Baur, se prépare de la façon suivante :

On fait réagir le chlorure de butyltertiaire sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium ; on obtient le produit :



En faisant réagir sur ce produit une quantité convenable d'acide azotique et d'acide sulfurique, on substitue le radical AzO^2 à l'H aux trois sommets 2, 5 et 6. La réaction a lieu à chaud et le produit obtenu est purifié par des cristallisations dans l'alcool.

Tel est, trop brièvement résumé, l'état actuel de la fabrication des principaux parfums artificiels.

Voyons maintenant comment cette industrie si intéressante est représentée à l'Exposition.

Section française. — La maison de Laire et C^{ie} a rassemblé, dans une fort élégante vitrine, les nombreux produits qu'elle prépare et cela, en quantités très importantes.

Nous étudierons avec détails cette exposition, la plus importante et la plus curieuse dans cet ordre d'idées.

Le premier groupe de produits exposés appartient à la classe des aldéhydes aromatiques; ils comprennent, en outre de ce corps, leurs dérivés immédiats ou les produits intermédiaires dans la fabrication des principaux aldéhydes. Nous citerons les aldéhydes benzoïques, cinnamique, toluïque, salicylique, cuminique, l'anéthol, l'eugénol, l'acétyl-eugénol, le benzoyl-eugénol, l'isoeugénol et ses dérivés, la vanilline, sa combinaison avec le sulfite de sodium, le vanillate de méthyle, le vanillate d'éthyle, l'aldéhyde et l'acide pipéronylique.

Le second groupe contient d'une part les produits naturels et synthétiques formant la classe des cétones à odeur de violette et d'autre part le citral et ses dérivés. Nous avons remarqué le citral, l'irone, l'isoirone, l'acide naphthyl-cinchoninique, le citronellol, la pseudo-ionone, l'ionone, l'iso-ionone, etc. La plupart de ces produits n'avaient pas paru dans les expositions antérieures.

Le troisième groupe est constitué par divers composés appartenant à la série grasse et à la série aromatique: acides, phénols, alcools, éthers, etc.

Il contient de très beaux échantillons d'acide formique, de divers formiates, de formamide, de chorallimide, d'acétate de benzyle, d'acide benzoïque et de divers benzoates, notamment ceux d'amyle et d'isobutyle, de l'acide cinnamique et des cinnamates, du thymol, du carvacrol, etc.

Dans le quatrième groupe qui ne comprend que des produits extrêmement intéressants, surtout les

composés terpéniques, on rencontre les pinènes droit et gauche, le camphène, le bergaptène, le géraniol, les linalols, l'isobornéol, le menthol, le terpinéol, le cinéol, etc.

Le cinquième groupe est formé de tous les muscs nitrés et des composés servant de point de départ pour leur préparation. Ces produits constituent un ensemble de nouveauté extrêmement important au point de vue industriel.

Enfin un dernier groupe contient les essences rectifiées et produits composés préparés par M. Le Laire, notamment la bergamote, le cuir de Russie, les essences d'anis, de girofle, de lemon-grass, de styrax, de muguet, de narcéol, d'œillet, d'orgéol, de quarantaine, etc.

Cette superbe exposition fait honneur à l'importante maison de Laire et C^{ie}, dont le savant directeur a su implanter et développer en France cette belle industrie synthétique des parfums artificiels.

La Société chimique des Usines du Rhône a consacré l'une de ses vitrines aux parfums artificiels qu'elle prépare.

Nous citerons l'amendol, ou benzaldéhyde exempt de chlore, préparé par oxydation directe du toluène; l'aldéhyde anisique présenté sous ses deux formes, l'aubépine liquide et l'aubépine cristallisée; le cinnamol ou aldéhyde cinnamique ou essence de cannelle synthétique; la coumarine; le cinnamate de méthyle mis dans le commerce sous le nom de fixateur pour eau de Cologne; l'héliotropine amorphe, l'héliotropine cristallisée, l'héliotropine liquide; l'acétate de linalyle ou lavandol, linalol, la néroline cristallisée (éther méthylique du β -naphthol), le rhodinol, le roséol, la vanilline, etc.

Nous signalerons en plus les lance-parfums constitués par des tubes contenant du chlorure d'éthyle dans lequel on a dissout un parfum.

La simple chaleur de la main fait bouillir le chlorure d'éthyle et si l'on incline le tube, on obtient une projection du produit odoriférant.

La maison Pillet et d'Enfer, qui a exposé, classe 87 (Produits chimiques), ainsi qu'à la classe 90 (Parfumerie) et à la classe 61 (Distillerie), a rassemblé dans la première de ses vitrines, les nombreux produits qu'elle fabrique; nous n'aurons donc pas à revenir sur les deux autres expositions.

Cette maison montre une très belle collection d'huiles essentielles; nous citerons les plus importantes: les huiles essentielles d'absinthe, d'amandes amères, d'angélique, d'anis (de France et de Russie), de bois de rose, de carvi, de citronnelle, de corian-

dre de géranium, de girofle, de lavande, de linaloe, de menthe, de néroli, d'opoponax, de patchouli, de rose, de santal, de thym, de verveine, de vetyver, etc.

Toute une série de composés montre l'importance qu'a pris la culture de certains produits dans les environs de Paris. Les huiles préparées avec les plantes cultivées dans nos régions, diffèrent d'une façon très notable des essences obtenues dans le midi de la France ou dans les pays étrangers. Nous avons remarqué les huiles essentielles de lavande de Paris, de romarin de Paris, d'absinthe de Paris, d'hysopé de Paris, de menthe de Paris, et de mitcham-Paris. Des essais tout particulièrement intéressants ont été faits pour cette essence par la maison Pillet et d'Enfer.

Des plantations ont été faites dans la vallée de Chevreuse avec des plantes venant de Mitcham ; l'huile que l'on a tiré de ces plants diffère sensiblement de celle obtenue sous le climat brumeux de Mitcham.

Ces composés présentent un intérêt beaucoup plus grand au point de vue technique qu'au point de vue commercial.

Dans la même vitrine, on rencontre une série intéressante des huiles essentielles extraites de gommes ou de résines : opoponax, encens, tacamahaga, et ainsi qu'un grand nombre de constituants des diverses essences : anéthol, aldéhydes cinnamique, cuminique et benzoïque, citral, carvine, apiol, santalol, linalol, menthol, safrol, eugénol, géraniol, carvacrol, thymol, etc.

Enfin, nous attirerons tout particulièrement l'attention sur des produits d'une nouveauté absolue et formant incontestablement le progrès le plus important effectué dans l'industrie des huiles essentielles depuis dix ans. La maison Pillet et d'Enfer est arrivé par des procédés spéciaux à isoler les huiles essentielles de plantes dont on n'avait encore obtenu le parfum qu'au moyen de corps gras ou à l'état de cires qui étaient vendues sous le nom d'essences concrètes. Dans la vitrine de cette maison on rencontre les parfums purs de violette, jasmin, cassis, oranger, rose et tubéreuse.

Ces produits sont de véritables huiles essentielles solubles dans l'alcool, et débarrassés de toutes leurs impuretés. Leur solubilité complète et extrêmement facile dans l'alcool, leur donne une supériorité incontestable sur les cires ou essences concrètes qui sont fort peu solubles. Cette découverte pourrait bien occasionner dans l'industrie une véritable révolution.

Nous signalerons encore quelques produits expo-

sés par la Société des matières colorantes de Saint-Denis et par la maison Brignonnet et Naville, notamment l'essence de Niobé, de Wintergreen, etc.

L'exposition de la section française est extrêmement complète et l'on sent parfaitement le rang prépondérant qu'occupe notre pays dans cette industrie.

Nous ne pouvons pas entrer dans la description de la classe de la parfumerie, qui constitue certainement un ensemble des plus grandioses ; mais nous tenons à signaler cependant l'exposition de la maison Roure-Bertrand qui offre d'importantes nouveautés.

On y rencontre d'abord les principes constitutifs des huiles essentielles : linalol gauche (essence de linaloe) ; linalol droit (coriandre) ; rhodinol (essence de géranium) ; thuyol (absinthe des Alpes) ; pinène (essence de térébenthine) ; limonène (essence de citron) ; caryophyllène (essence de girofle) ; puis les essences de fruits (abricot, ananas, bananes, etc.) ; des résinoïdes préparés par des méthodes tenues secrètes (iris, vétiver, gingembre, eucalyptus), un grand nombre d'huiles essentielles ; enfin, des infusions et des extraits, tels que les infusions de vanille, de musc, de fève tonka, d'ambre, etc., les extraits de violette, œillet, mimosa, orange, cassis, etc. Ces extraits obtenus par un procédé spécial, présentent la particularité d'être solubles dans l'eau.

Il faut encore noter les pommades et les huiles extra-concentrées, envoyées en grande quantité ; les essences concrètes, obtenues par épuisement et évaporation du dissolvant.

Enfin cette maison expose également sous le nom d'essences absolues des produits constituants des parfums purs et solubles dans l'alcool.

Sections étrangères. — Allemagne : la section allemande possède deux vitrines ayant trait aux parfums artificiels ; l'une contient les produits utilisés en parfumerie et confiserie d'une façon très courante ; nous y rencontrons l'eucalyptus, la vanilline, le citral, l'ionone, le linalool, les éthers benzoïques, etc. L'autre renferme tous les produits naturels ou synthétiques. Nous y avons noté toute la série des rhodinols, des cristaux superbes de thymol et surtout les essences extraites des terpènes : cumin, citron, bergamote, menthe poivrée, sapin, lavande, etc. ainsi que les essences commerciales de cubèbe, de houblon, de feuilles de laurier, d'opoponax, de patchouli, de cannelle de Ceylan. Enfin on trouve toute la série des éthers de fruits qui sont si employés maintenant en distillerie.

Dans la section russe, M. Brœmme a exposé de

l'anéthol, du rhodinol, de l'eugénol, de l'essence d'anis et divers éthers ; la maison Köhler, de jolis échantillons d'aubépine, de néroline, de citral, de terpinéol et, de nombreux autres parfum artificiels.

L'Autriche contient la vitrine de MM. Jarrousek frères dont l'usine de parfums est situé à Prague. Elle renferme toute une collection des différents éthers employés en parfumerie.

Enfin dans la section des Pays-Bas, M. Polak a envoyé divers extraits de fruits, ananas, cidre, champagne, framboise, groseille, etc.

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

Par M. COFFIGNIER

Analyse des huiles (1)

L'examen des huiles comporte deux parties :

1^o L'examen physique.

2^o » chimique.

Les caractères physiques sont : la densité, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, le degré de fluidité.

Dans un article paru sur l'analyse des huiles M. Tixier (2) n'accorde qu'une confiance limitée à l'examen chimique, mais il prétend que l'examen physique, réduit aux trois premiers caractères, plus l'examen physico-chimique connu sous le nom de *détermination du degré Maumené*, suffisent à « déterminer la pureté d'une huile et la nature d'un mélange ». Nous avons pu reconnaître, par une longue pratique, que l'examen chimique donnait d'excellents résultats.

Examen physique. — La détermination des densités se fait très aisément et nous avons déjà donné, à propos de chaque huile, toute une série de chiffres.

Le *pouvoir rotatoire* se détermine à l'aide du polarimètre de Laurent. On opère sur 20 cc. d'huile, filtrée et décolorée s'il y a lieu. Pour obtenir la décoloration, on maintient l'huile en solution étherée, on filtre sur le noir et on chasse ensuite l'éther par la chaleur. Voici les nombres donnés par M. Tixier :

(1) Cet article suit immédiatement celui publié dans le n^o d'Octobre page 285 ; il devrait donc précéder celui paru dans le n^o de novembre (page 329). Le lecteur voudra bien excuser cette transposition.

(2) Sur l'analyse des huiles, *Moniteur scientifique*, janvier 1900, pages 16 à 24.

Rotation
degrés polarimétriques

Huile de cameline	— 0.7
— de chènevis	— 0.7
— de colza	— 1.3
— de colza (1)	— 1.2
— de colza (2)	— 1
— de coton	— 1.3
— de lin	0
— de lin (3)	— 0.4
— d'œillette	— 0.5 à — 0.7
— de ricin	+ 38.5 à + 48
— de poisson	0

Donc, à part l'huile de lin et l'huile de poisson, toutes les huiles dont nous avons parlé, ont une rotation polarimétrique.

La détermination de l'indice de réfraction se fait très rapidement à l'aide du réfractomètre de M. Fery. L'oleoréfractomètre de MM. Ferdinand Jean et Amagat est également d'un usage commode.

Indice de réfraction
N¹⁵
Déviation
à l'oléorefractomètre

Huile de cameline . . .	1.4806	+ 43
— de chènevis . . .	1.48206	+ 46
— de colza	1.47422	+ 18
— de colza (1) . . .	1.47548	+ 19
— de colza (2) . . .	1.47570	?
— de coton	?	?
— de lin	1.48285	+ 52
— de lin (3)	1.48100	?
— d'œillette	1.48310	+ 50
— de poisson	1.48035 à 1.48095	+ 40 à + 42.5
— de ricin	1.47588 à 1.47941	+ 24 à + 37

La *viscosité* varie nécessairement avec la température à laquelle on fait l'expérience. En principe, on mesure, à température constante, la quantité d'huile qui s'écoule, par un espace annulaire de dimensions connues et petites, pendant un temps déterminé. Un des appareils les plus employés pour cette détermination est l'*ixomètre* de Barbey. Avec cet appareil on détermine le nombre de centimètres cubes d'huile s'écoulant pendant 10 minutes à la température de 35°. Nous avons trouvé sur 3 huiles de lin :

Huile de lin de Bombay . . .	182
— de lin de pays A	200
— de lin de pays B	197.5

Examen chimique. — On a décrit toute une série de réactions colorées et le lecteur pourra trouver une marche systématique dans l'ouvrage de Th. Châ-

(1) Falsifiée au ravisson.

(2) Falsifiée à la cameline.

(3) Falsifiée au ravisson.

teau (1). Il nous est absolument impossible d'entrer dans les détails de ces réactions qui sont fort délicates parfois et pas toujours très nettes. A part la méthode proposée par Château il existe toute une série de réactifs (Poutet, Hauchecorne, Labiche, etc.) La méthode générale d'emploi de tous ces réactifs se trouve dans l'ouvrage de M. Halphen (2).

Les essais chimiques que nous pratiquons couramment sur les huiles sont : la détermination du degré Maumené et l'absorption d'iode. Avant d'entrer dans le détail de ces essais il est bon d'en signaler quelques-uns intéressants mais tombés dans l'oubli ou pas assez nettement décrits.

La solubilité dans l'alcool a été étudiée par M. Tixier qui fait observer qu'à côté du noyau gras constituant principalement l'huile, et généralement peu soluble dans l'alcool, on rencontre des acides libres, des matières colorantes etc., au contraire généralement très solubles dans l'alcool. Ce qui fait considérer 2 solubilités : une solubilité *initiale* et une solubilité *finale*. Par épuisements successifs à l'alcool, on arrive à une solubilité stationnaire (les chiffres s'obtiennent en évaporant la solution alcoolique après chaque traitement). Nous extrayons quelques nombres de ceux fournis par M. Tixier :

	Grammes d'huile dissous pour 100 cc. d'alcool à 90°	
	solubilité initiale	solubilité finale
Huile de cameline .	2.53	0.30
— de chènevis .	1.30	0.27
— de colza . . .	0.37	0.08
— de lin	0.85	0.26
— d'œillette . .	3.81	0.82
— de ricin . . .	∞	∞

L'action de l'eau oxygénée a été étudiée par M. Hauchecorne : les réactions qu'il a données sont peu nombreuses. Le permanganate de potasse est réduit par les huiles. Pour décolorer un volume de permanganate, il faut :

Huile de colza . . .	190
— de lin	100
— de chènevis . .	283

Les nombres obtenus sont si différents, que cette méthode mise au point rendrait certainement des services.

Examinons maintenant la détermination des facteurs dont nous avons parlé plus haut :

(1) Corps gras industriels.

(2) Pratique des essais commerciaux, 2^e volume.

1^o Degré Maumené. — C'est l'échauffement que donne l'adjonction d'acide sulfurique. Cet échauffement varie avec le degré de concentration de l'acide employé. Voici comment il convient d'opérer : dans un verre à pied taré on introduit 50 grammes d'huile, puis on verse le long des parois du verre 20 grammes d'acide sulfurique à 66°. On agite rapidement à l'aide d'un thermomètre et on lit fréquemment la température indiquée. On note la température maxima et on en retranche la température initiale de l'huile : le nombre obtenu est le degré Maumené. Les nombres donnés pour l'huile de lin sont toujours *supérieurs* à 100 ; mais, malgré de nombreux essais, nous avons toujours obtenus des nombres *inférieurs* à 100. Voici d'ailleurs des chiffres pris à différentes sources déjà citées :

Huiles	Détermi- nés	D'après			
		Li- vache	Hal- phen	Villon	Tixier
de lin de Bombay..	94	111	133	133	120
de lin d'Azof	92	?	?	?	?
de lin de Plata . . .	90	?	?	?	?
de lin de Riga	98	?	?	?	?
de lin de pays	96	?	?	?	?
d'œleococca	95	?	?	?	?
— purifiée	95	?	?	?	?
de coton	70	52	55	?	60
de poisson	91	?	?	?	75 à 123
de colza	49	?	58	?	56
d'œillette	67	80	86	70	108 à 155
de chènevis	80	?	98	98	?

On peut voir combien sont variables les chiffres fournis. Nous avons placé les chiffres relatifs à l'huile de lin à côté de l'huile de Bombay mais, en réalité, aucun des quatre auteurs cités n'indique l'origine de la graine.

On remarquera, qu'exception faite pour l'huile de poisson, toutes les autres huiles essayées ont un degré Maumené très nettement inférieur à celui de l'huile de lin. Il est d'ailleurs très facile de déceler la présence d'huile de poisson qui noircit sous l'action du chlore ; ce qui n'a pas lieu avec l'huile de lin.

M. Tixier, faisant remarquer qu'avec les huiles siccatives, le dégagement d'acide sulfureux absorbe une partie de la chaleur, propose d'ajouter dans ce cas un poids égal d'huile minérale et de multiplier par 2 le nombre trouvé. Nous avons opéré ainsi sur plusieurs huiles et voici les résultats que nous avons obtenus :

	Sur l'huile pure	Avec poids = d'huile minérale
Huile de lin de Bombay .	93	84
— de lin de Riga . . .	93	82
— de chènevis	80	92

- d'œillette	67	76
- de coton	73	82

L'addition d'huile minérale, permet, en effet, d'obtenir des nombres plus élevés; exception toutefois pour l'huile de lin, avec laquelle nous avons toujours obtenu des chiffres plus faibles.

CH. COFFIGNIER.

Détermination quantitative des acidités tannique, gallique, organique et minérale dans les jus de tannerie et les extraits.

PAR M. FERDINAND JEAN

Outre le tannin et l'acide gallique, les jus de tannerie renferment divers acides organiques résultant de la fermentation (lactique, acétique, butyrique, propionique, etc.) et quelquefois des acides minéraux libres employés pour le gonflement et le déchaulage des peaux, en mélange avec des sels minéraux apportés par les eaux et les écorces.

La détermination de ces acidités diverses présente un certain intérêt au point de vue de la tannerie et du contrôle de la fabrication. Nous avons cherché une méthode simple et rapide permettant d'exprimer en SO^+H^2 les diverses acidités d'une solution semblable.

La méthode à laquelle nous nous sommes arrêté consiste à faire quatre prises d'essais A, B, C, D, d'égale volume de la solution à analyser.

Dans A, on détermine l'acidité totale par titrage avec l'alcali normal $\frac{N}{4}$ ou mieux $\frac{N}{20}$, en procédant par touches sur papier de tournesol sensible. En présence du tannin et de l'acide gallique, les divers indicateurs solubles donnent de mauvais résultats; le seul qui nous ait donné des résultats satisfaisants est le réactif Trillat (1), en s'arrêtant au virage violet.

Dans B, on détermine l'acidité totale, moins l'acidité tannique; à cet effet, on sature exactement la prise d'essai avec une solution $\frac{N}{10}$ de carbonate de soude; on ajoute 15 cc. environ d'une solution d'albumine à 2 p. 100, et on porte l'échantillon, pour coaguler l'albumine; on filtre, on lave à l'eau chaude; on ajoute dans le liquide filtré le volume de solution $\frac{N}{10}$ de carbonate de soude nécessaire

pour compléter, par exemple, 20 cc. de solution de carbonate de soude décime, et on titre l'excès d'alcali à l'ébullition avec l'acide sulfurique décime en présence de l'indicateur Trillat.

La prise d'eau C, sert pour déterminer l'acidité totale, moins l'acidité tannique et gallique; on fait bouillir la prise d'essai avec un léger excès d'oxyde de zinc, de façon à avoir une solution neutre; on filtre et on lave à l'eau chaude. Les acides tannique et gallique sont insolubilisés, et on a en solution les sels de zinc solubles, organiques et minéraux. On ajoute dans la solution 20 cc. de carbonate de soude $\frac{N}{10}$; on fait bouillir; on sépare par le filtre le carbonate de zinc, qu'on lave à l'eau chaude, et on détermine à l'ébullition par titrage avec SO^+H^2 $\frac{N}{10}$ l'excès de carbonate de soude, en se servant du tournesol comme indicateur.

La prise d'essai D sert à déterminer l'acidité minérale; on l'évapore à siccité au bain-marie, dans une capsule de platine avec 20 cc. de solution de carbonate de soude $\frac{N}{10}$; on calcine; on reprend par l'eau bouillante; on filtre; on lave et, dans le liquide filtré, on titre l'excès de carbonate de soude avec l'acide SO^+H^2 $\frac{N}{10}$ à l'échantillon et en présence du tournesol.

Ces diverses opérations, dont les résultats sont exprimés en SO^+H^2 , donnent :

A = Acidité totale;

B = Acidité totale, moins l'acidité tannique;

C = l'acidité organique et l'acidité minérale, moins l'acidité tannique et gallique;

D = l'acidité minérale.

En retranchant de l'acidité totale la somme des acidités minérale, gallique et organique, on obtient, par différence, l'acidité tannique.

Le procédé employé en D, pour l'acidité minérale, a été indiqué par Hehner pour déterminer l'acidité minérale dans les vinaigres. M. Procter, dans une note communiquée à la 4^e conférence de l'Association internationale des chimistes de l'Industrie des cuirs, a appliqué ce procédé au dosage de l'acide sulfurique libre dans les cuirs.

Pour nous rendre compte du degré d'exactitude de la méthode décrite plus haut, nous avons préparé une solution contenant, pour 100 cc.

0 gr. 2 de tannin, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique = $0.0147 \text{ SO}^+\text{H}^2$

(1) Dérivé sulfoné du dinitrobenzène azodioxynaphtaléine.

0 gr. 7 d'acide gallique, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique = $0.0264 \text{ SO}^4\text{H}^2$

20 cc. solution acétique, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique = $0.0942 \text{ SO}^4\text{H}^2$

20 cc. solution lactique, dont l'acidité, exprimée en acide sulfurique = $0.1010 \text{ SO}^4\text{H}^2$

20 cc. solution d'acide sulfurique $\frac{N}{10}$ soit $0.0980 \text{ SO}^4\text{H}^2$

Nous avons procédé aux diverses opérations ci-dessus indiquées sur des prises d'essais de 20 cc. ; les résultats, rapportés à 100 cc. de solution ont été :

	Résultats trouvés	Acidités calculées
Acidité tannique...	0.0147	0.0147
Acidité gallique...	0.0269	0.0264
Acidité organique...	0.1960	0.1952
Acidité minérale...	0.0980	0.0980
Acidité totale.....	0.3356	0.3343

Fabrication du ciment Portland

par ED. NIHOUL

(Fin)

Conclusions.

I. En résumé, on doit viser, dans la fabrication du ciment Portland à obtenir les combinaisons $\text{SiO}^2\text{3CaO}$ et $\text{Al}^2\text{O}^3\text{3CaO}$ qui sont les plus avantageuses pour la prise et le durcissement.

Il faut donc trois fois plus de molécules de chaux que de molécules de silice et alumine ensemble. Toutefois, cette quantité est une limite supérieure car le moindre excès de chaux amènerait, en s'éteignant dans la suite, la destruction du ciment durci. Les nombres de molécules de CaO , de SiO^2 et de Al^2O^3 sont donc liés par l'expression :

$$\frac{\text{Ca O}}{\text{Si O}^2 + \text{Al}^2 \text{O}^3} \leq 3$$

ou plus généralement en faisant entrer en ligne de compte la petite quantité de magnésie que l'on rencontre toujours :

$$\frac{\text{Ca O} + \text{Mg O}}{\text{Si O}^2 + \text{Al}^2 \text{O}^3} \leq 3$$

Remarque I.. — $\text{Fe}^2 \text{O}^3$ ne doit pas entrer dans l'expression, la permanence des ferrites de chaux dans le produit cuit étant toujours à éviter dans la fabrication du ciment Portland à cause de leur propriété de s'éteindre en gonflant au contact de l'eau.

Remarque II. — Lorsque l'expression précédente est maxima, elle exclut à peu près complètement la formation de silicates multiples et la calcination doit se faire à très haute température pour obtenir les réactions voulues.

II. Dans le cas où nous supposerions toute l'alumine et tout l'oxyde de fer saturés par la silice dans la formation de silicates multiples, le nombre de molécules de silice non combinée pourra être représenté par $\text{Si O}^2 - (\text{Al}^2 \text{O}^3 + \text{Fe}^2 \text{O}^3)$, l'alumine et l'oxyde de fer se combinent surtout molécule à molécule avec la silice dans ces silicates. Pour éviter autant que possible la formation de $\text{Si O}^2. 2 \text{ Ca O}$ qui, vu les conditions ordinaires de la cuisson, est tout au moins inerte dans la prise du ciment, il faut que le nombre de molécules de chaux en présence soit au moins égal à 3 fois le nombre de molécules de silice non combinées à $\text{Al}^2 \text{O}^3$ et $\text{Fe}^2 \text{O}^3$. Cette relation pourra s'indiquer :

$$\frac{\text{Ca O}}{\text{Si O}^2 - (\text{Al}^2 \text{O}^3 + \text{Fe}^2 \text{O}^3)} \geq 3$$

ou plus généralement :

$$\frac{\text{Ca O} + \text{Mg O}}{\text{Si O}^2 - (\text{Al}^2 \text{O}^3 + \text{Fe}^2 \text{O}^3)} \geq 3$$

Le Châtelier a récemment modifié les formules précédentes en y faisant intervenir l'acide sulfurique. Voici ces formules modifiées :

$$(1) \frac{\text{Ca O} + \text{Mg O}}{\text{Si O}^2 + \text{Al}^2 \text{O}^3 + \frac{1}{3} \text{S O}^3} < 3$$

$$(2) \frac{\text{Ca O} + \text{Mg O}}{\text{Si O}^2 - \text{Al}^2 \text{O}^3 - \text{Fe}^2 \text{O}^3 + \frac{1}{3} \text{S O}^3} > 3$$

dans lesquelles les symboles chimiques indiquent les quotients de la division des teneurs centésimales par les poids moléculaires. La première formule, par exemple, pourra s'énoncer comme suit : « Le nombre de molécules de chaux et de magnésie doit être plus petit que trois fois le nombre de molécules de silice et d'alumine, augmenté du nombre de molécules d'anhydride sulfurique » : le quotient de la teneur par le poids moléculaire n'étant autre chose que l'expression du nombre de molécules.

Nous avons ainsi deux limites entre lesquelles doit varier la composition de tout ciment à prise lente bien fabriqué. On pourra s'assurer, en faisant les calculs sur le tableau d'analyse des ciments que nous avons donné au commencement du chap. II, que le

premier rapport varie entre 2,5 et 2,7 et le second entre 3,5 et 4 (1).

III. Dans la technique courante on exige également la relation suivante :

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \leq 3$$

expression dont la valeur oscille autour de 2,5.

On conçoit en effet que pendant la cuisson, les différents corps en présence soient soumis aux conditions d'équilibre chimique. L'excès de silice produirait des silicates multiples en trop grande quantité, ce qui occasionnerait des collages dans les fours ou ferait descendre proportionnellement la température, empêchant les réactions que l'on en a vue, de se produire.

D'autre part, l'excès d'alumine peut donner naissance à trop d'aluminate de chaux et par suite rendre la prise du ciment trop rapide.

IV. Pour que les réactions chimiques puissent se réaliser telles que nous venons de le déterminer, il faut que le dosage (mélange des matières premières) soit fait avec le plus grand soin, c'est-à-dire que les quantités de matières à mettre en présence doivent être pesées exactement, leur rapport étant indiqué par leur composition chimique.

Calcul du dosage. — Nous avons vu déjà qu'on compte comme chaux l'ensemble de la chaux renfermée dans le calcaire et dans l'argile ; et comme argile l'ensemble de la silice et des oxydes de fer et d'alumine renfermés dans les deux matières premières.

Supposons qu'on veuille fabriquer un ciment dans lequel le rapport de la chaux à l'argile réponde à l'équation :

$$\frac{\text{quantité de CaO}}{\text{quantité de } (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} = p.$$

Soit une argile renfermant a 0/0 d'argile vraie ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) et c 0/0 de chaux. Ces c 0/0 de CaO immobilisent pour répondre aux conditions convenues p fois moins d'argile c'est-à-dire $\frac{c}{p}$ et nous

n'aurons à tenir compte que de $(a - \frac{c}{p})$ 0/0 d'argile active dans la matière première.

Pour avoir une partie d'argile, nous devons donc prélever $\frac{100}{a - \frac{c}{p}}$ de matière première argileuse.

Soit un calcaire renfermant d'autre part a' d'argile ; la quantité de chaux qui par ce fait sera immobilisée sera $p a'$. Si le calcaire renferme c' 0/0 de CaO, la quantité de chaux active sera : $(c' - p a')$ et une partie de chaux correspondra à $\frac{100}{c' - p a'}$ de matière première calcareuse.

Pour répondre à la condition que nous nous sommes imposée, nous devons dans le mélange avoir p parties de chaux pour 1 partie d'argile vraie ; le rapport des matières premières devra donc être :

$$p \cdot \frac{\frac{100}{c - p a'}}{\frac{100}{a - \frac{c}{p}}} = \frac{p(a - \frac{c}{p})}{c' - p a'} = \frac{p a - c}{c' - p a'}$$

formule dans laquelle :

p = le rapport dans lequel la chaux doit se trouver mélangée à l'argile dans le ciment.

a = la teneur 0/0 en ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) de l'argile employée.

c = la teneur 0/0 de cette argile en CaO.

a' = la teneur 0/0 du calcaire en ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

c' = la teneur 0/0 de ce calcaire en chaux.

V. Le contact entre les substances destinées à réagir doit être évidemment intime et leur mélange absolument homogène. Ces deux conditions nécessitent un broyage parfait soit par voie humide, dans le cas de matières premières renfermant des corps étrangers de dureté différente, soit par voie sèche dans le cas de matières pures. Dans l'un et l'autre cas, les matériaux doivent être bien mélangés, puis agglomérés pour passer aux fours.

VI. Le mélange une fois réalisé dans de bonnes conditions, il reste à provoquer la réaction chimique conduisant à la formation des silicates et des aluminates de chaux dont nous avons parlé antérieurement.

La préparation des composés silicatés et aluminés peut être obtenue de différentes façons. Les chimistes qui se sont occupés de la synthèse des roches et des minéraux, la plupart analogues aux composés qui nous intéressent, sont arrivés à des résultats en suivant les voies suivantes :

(1) Ces chiffres ont été discutés successivement aux Congrès de Munich (1884), de Dresde (1886), de Berlin (1890), de Vienne (1892), de Zurich (1895) et de Stockholm (1897). Depuis ce dernier congrès il s'est constitué une association internationale pour l'unification des méthodes d'essais des matériaux. La prochaine conférence de l'association se tiendra à Paris dans la courant de cette année (1900) à l'effet d'amener une entente complète sur quelques points encore en litige.

Voir compte rendu de la Société des Ingénieurs civils, février 1891 et Baumaterialienkunde, 1896-1898-1899.

1° *Calcination* pure et simple, à température suffisante, des matières à faire réagir. C'est de cette façon que Berthier a réussi à reconstituer les pyroxènes. Pour que le résultat soit atteint par cette méthode, il faut chauffer à une température telle qu'au moins l'une des matières en présence entre en fusion, soit la chaux, soit l'alumine, soit la silice. Dans la fabrication des ciments, cette méthode serait peu pratique d'abord parce que la température à atteindre est très difficile à obtenir industriellement et ensuite parce que les matières en fusion ne se borneraient pas à se combiner entre elles, elles attaqueraient les parois des fours en faisant corps avec elles. Il serait impossible d'isoler le ciment cuit.

2° Emploi de la *voie humide*, qui consiste à chauffer les matières sous pression en présence de vapeur d'eau. C'est par ce procédé que de Sénarmont est parvenu à reconstituer le quartz et les minéraux des filons métallifères. Daubrée dans les mêmes conditions mais à plus haute température (700°), est parvenu à obtenir dans le verre fondu des cristaux de quartz et de pyroxène. C'est par le même procédé que Le Châtelier a obtenu le silicate tricalcique en partant du chloro-silicate (1).

3° Emploi des *minéralisateurs*. La méthode fut employée par Sainte-Claire Deville à la préparation de beaucoup d'oxydes fixes, par l'intermédiaire de petites quantités d'acide fluorhydrique. Ce furent ces recherches qui conduisirent ce savant à ses splendides études sur la dissociation. Signalons à ce propos que de petites quantités de spathfluor (et plus récemment de chlorure sodique) ont été employées avec succès pour empêcher les éboulements dans les fours, sans qu'on ait jusqu'ici bien défini leur action.

4° Emploi des *fondants*. Les fondants sont des substances plus fusibles que les matières que l'on se propose de faire réagir et qui sont appelées soit à dissoudre physiquement ces matières et à rendre ainsi leurs molécules plus mobiles et plus susceptibles de réaction, soit à entrer avec elles en des combinaisons instables facilitant leur réaction réciproque.

Le procédé fut appliqué vers le milieu du siècle par Ebelmen, directeur de la manufacture de porcelaine de Sèvres, à la synthèse des émeraude, du rubis, du rutile, des spinelles, etc. Il se servait comme fondant d'acide borique qu'il éliminait dans la suite par vaporisation aux hautes températures, dont il

(1) Tout le monde connaît les mémorables expériences du professeur Spiring qui par la pression seule, est parvenu à constituer une foule de corps qu'on n'obtient généralement qu'aux plus hautes températures.

disposait dans ses fours à porcelaine. Sainte-Claire Deville obtint des cristaux d'apatite et de wagnérite au sein de fondants, comme le chlorure de sodium, susceptibles d'être dans la suite éliminés par un dissolvant. Hautefeuille synthétisa de la sorte dans l'acide tungstique fondu, l'orthose, l'albite et les principaux éléments des roches volcaniques.

C'est cette dernière méthode trouvée empiriquement par Vicat, en calcinant du calcaire argileux, qui est en usage dans la fabrication des ciments. On emploie comme fondants des ferrites de chaux et des silicates multiples plus fusibles que les corps que l'on a en vue et au sein desquels ces derniers prennent naissance.

C'est assez dire que pour les obtenir, il faut élever la température suffisamment pour arriver au ramollissement de la masse. Ajoutons cependant que, industriellement, pour avoir un défournement facile, il est utile de ne pas pousser trop loin la fusion. Des raisons chimiques s'opposent d'ailleurs à ce que l'on atteigne des températures trop élevées, notamment la transformation de l'oxyde ferrique $Fe^3 O^3$ en oxyde salin $Fe^3 O^4$. Enfin il est utile que la matière en cuisson ne soit pas soumise à une trop forte pression afin de permettre la dépolymérisation du quartz et d'éviter le collage des roches entre elles ainsi qu'aux parois des fours.

C'est en se basant sur ces considérations que l'on a construit les fours les plus perfectionnés et les plus employés dans les usines nouvellement installées : four Dietzsch, à étages, pour diminuer la pression ; four Stein à parois métalliques se refroidissant facilement ; four Stokes à revolver présentant à la fois ces deux avantages.

ED. NIHOUL.

IV^e CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE.

Echantillonnage des matières premières et des produits de la métallurgie.

PAR L. CAMPREDON.

Chimiste Métallurgiste

Directeur du Laboratoire métallurgique et industriel de St-Nazaire.

Avant-Propos. L'échantillonnage constitue, pour ainsi dire, l'introduction naturelle de tout travail d'analyse chimique.

A ce titre, cette question méritait de retenir l'attention du Congrès de chimie appliquée et particulière-

ment de la section III (Mines, Métallurgie et Explosifs).

Dans l'exposé succinct présenté ci-dessous on relatara les principes généraux de l'échantillonnage dont l'application pourra varier beaucoup suivant les cas considérés.

En inscrivant à l'ordre du jour des travaux du Congrès la question de l'échantillonnage, le comité d'organisation de la 3^e section a eu surtout pour objet de susciter sur ce sujet les communications et les observations de ses membres afin de compléter les indications recueillies par le rapporteur.

Division du sujet :

1^o *Matières premières et produits accessoires.* — Combustibles. Matériaux réfractaires. Minerais, fondants, laitiers, scories, mattes, etc..

2^o *Produits fabriqués.* — Métaux bruts et raffinés, alliages.

1^o *Matières Premières, etc.*

A. COMBUSTIBLES.

Les combustibles employés pour la métallurgie peuvent être solides, liquides ou gazeux.

a. *Combustibles solides.* Houilles, cokes, etc. Quand les combustibles sont pulvérulents, l'échantillonnage est facile : il suffit de faire des prises d'égale importance dans les diverses parties du lot considéré, de les mélanger, etc.

EXEMPLES. — *Combustibles pulvérulents sur wagons.* — On prendra, par wagon, 5 pelletées, une dans chaque coin et la cinquième au milieu.

Combustibles pulvérulents dans un navire : Au fur et à mesure du chargement ou du déchargement, on fera des prises régulièrement espacées sur les bennes ou les wagons qui servent à charger ou à décharger le navire.

Combustibles pulvérulents, en tas. — C'est le cas le plus difficile ; On prendra en différentes parties du tas un nombre égal de pelletées à la base, au milieu et au sommet des côtés du tas. On pourra également percer quelques tranchées pour prélever du combustible à l'intérieur du tas ce qui permettra de s'assurer en outre, si le combustible a été chauffé.

Combustibles en gros morceaux. — Les prélèvements seront faits suivant les mêmes principes que ci-dessus. On détachera au marteau, des fragments de combustible de grosseur proportionnelle à celle des morceaux échantillonnés.

Combustible tout-venants. — Mélange de gros, de moyen et de menu. La difficulté de la prise réside

dans l'appréciation exacte des proportions relatives de chacune des trois sortes : gros, moyen et menu.

Pour l'échantillonnage sur wagon ou sur bennes on prendra, par exemple, trois pelletées qui pourront être composées, exclusivement, de gros, de moyen ou de menu suivant le contenu de la benne ou du wagon dont il s'agit.

Le plus souvent, la prise est composée d'un mélange des trois sortes, au prorata de chacune d'elles dans la benne ou le wagon échantillonnés.

L'échantillonnage en tas pourra être fait comme suit :

Au bas du talus que forme le tas, on détachera, au marteau, les échantillons de gros ; vers le milieu du talus on trouvera le moyen et au sommet le menu. On composera de la sorte un échantillon moyen en creusant quelques tranchées si cela paraît nécessaires.

Briquettes. — Le charbon aggloméré en briquettes a été broyé et maloxé, ce qui le rend homogène. Dans ces conditions, il suffit de prendre quelques briquettes à des intervalles réguliers, dans le lot à examiner.

b. *Combustibles liquides.* — On prélèvera les échantillons dans les fûts ou dans les cuves qui renferment les combustibles, après agitation, s'il y a lieu, pour assurer un bon mélange.

c. *Combustibles gazeux.* — Prélèvement par aspiration ou refoulement suivant la pression du mélange gazeux à échantillonner.

Quand il s'agit d'échantillonner des gaz circulant dans une conduite il importe, pour que l'échantillon représente bien la moyenne du courant gazeux, que le tube de prise d'essai soit percé de petits trous et traverse la conduite dans toute sa section. Il faut, en outre, que la prise soit effectuée lentement afin de diminuer l'influence des variations accidentelles de composition.

B. PRODUITS RÉFRACTAIRES.

On peut distinguer :

a. *Les produits bruts.* — Tels que les terres plus ou moins pulvérulentes, les sables, les roches.

Les produits pulvérulents seront échantillonnés comme les charbons menus.

Dans les terres humides et agglutinées au plastique on pourra découper à la pelle bêche quelques parallépipèdes dans les diverses portions du lot.

b. *Produits fabriqués.* — Tels que les briques et pièces moulées.

Le broyage et les manipulations diverses de la fabrication de ces pièces sont le meilleur garant de leur homogénéité ; il suffira donc de prélever à des intervalles réguliers, dans le lot considéré, un petit nombre de briques ou pièces qui pourront, si elles ne sont pas trop dures, être percées à la mèche. La poudre ainsi obtenue sera passée à l'aimant pour enlever les limailles détachées de l'outil.

C. MINÉRAIS, FONDANTS.

Les minerais ou fondants se présenteront en poudre, en gros morceaux ou en un mélange de ces deux sortes et de moyens morceaux.

Suivant le cas, on opérera exactement comme il a été dit ci-dessus pour les combustibles.

Pour les échantillons détachés au marteau des grosses roches, il importe que le morceau prélevé présente bien exactement les *facies* de la roche dont il provient.

En outre, les morceaux prélevés doivent être de grosseur sensiblement proportionnelle à celle des blocs dont ils proviennent.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES.

I. *Emploi de la sonde.* — Pour les matières pulvérulentes, surtout quand elles sont renfermées dans des sacs, caisses ou tonneaux, on peut prélever les échantillons au moyen de la sonde.

II. *Minerais de grande valeur.* — Pour les minerais riches de plomb de cuivre, d'argent, etc., il serait dangereux de procéder à l'échantillonnage sur la matière telle. Comme celle-ci doit, le plus souvent, subir un broyage préalable à son traitement, il est préférable de pulvériser la totalité du lot et de prélever ensuite un échantillon rationnel sur la matière en poudre.

III. *Echantillonnage mécanique.* — Pour les matières naturellement pulvérulentes ou broyées et peu humides on pourra opérer mécaniquement la prise de l'échantillon, soit au moyen de la pelle échantillonneuse de Brunton, soit au moyen de dispositifs plus compliqués tels que ceux de Brunton, Bridgeman, Mac Dermot, Constant, Geissler, etc.

IV. *Quantité de matière prélevée.* — Pour les échantillons de lots importants de minerais de fer ou de manganèse prélevés à la pelle la prise représente environ 0,1 à 0,2 pour mille.

A Anvers, pour les minerais de fer, le poids de

l'échantillon représente 2 p. 0/0 du poids de la cargaison. Pour un navire de 2.000 tonnes cela fait donc 40 tonnes de minerais ; on prend à cet effet, 40 ben-
nes de 1 tonne, à des intervalles réguliers ; le tout est broyé mécaniquement, de préférence, mélangé, divisé, etc.

A Rührort, d'après M. Jagnaux, on prend, pour les minerais de fer arrivant par navires, une benne de une tonne par cale.

V. *Laitiers, Scories, Mottes.* — A l'état solide, ces divers produits seront échantillonnés de la même manière que les minerais, combustibles, etc.

Mais dans les usines métallurgiques, il sera préférable de prélever les échantillons au moment où ces matières sont en fusion et s'écoulent des appareils où elles ont pris naissance. On en remplira une cuiller de fer dont le contenu sera versé sur une dalle de fonte où il se solidifiera aussitôt en donnant une plaque de composition sensiblement homogène.

2° Produits finis.

Sous ce titre on désignera les métaux bruts (tels que fonte, plomb d'œuvre, cuivre brut, etc.) ainsi que les métaux raffinés et les alliages.

Deux cas peuvent se présenter.

A. — L'échantillon est prélevé à l'usine d'élaboration sur la matière en fusion.

B. — L'échantillon est prélevé sur la matière solidifiée.

A. MATIÈRES EN FUSION

Quand le métal est dans un appareil facilement accessible, tel que four à réverbère, poche, creuset, etc., on le brasse énergiquement, on y plonge une cuiller de fer, longuement emmanchée et on prélève une petite quantité de matière qui est coulée en plaque ou en lingot.

La coulée en plaque se fait comme on l'a dit pour le laitier, en versant le métal sur une dalle en fonte bien sèche et propre où l'échantillon se solidifie instantanément, évitant ainsi toute crainte de liquation.

La coulée en lingots se fera dans des moules en fonte de faible capacité et à parois très épaisses pour que la solidification du métal soit aussi rapide que possible.

Quant le métal en fusion est dans un appareil d'accès difficile ou impossible tel que le water-jacket et les fours à manche, etc., on fait la prise pendant la coulée, soit au milieu de l'opération, soit à plusieurs reprises, à des intervalles réguliers.

L'efficacité et non le bon marché
doit déterminer le choix d'un calorifuge.

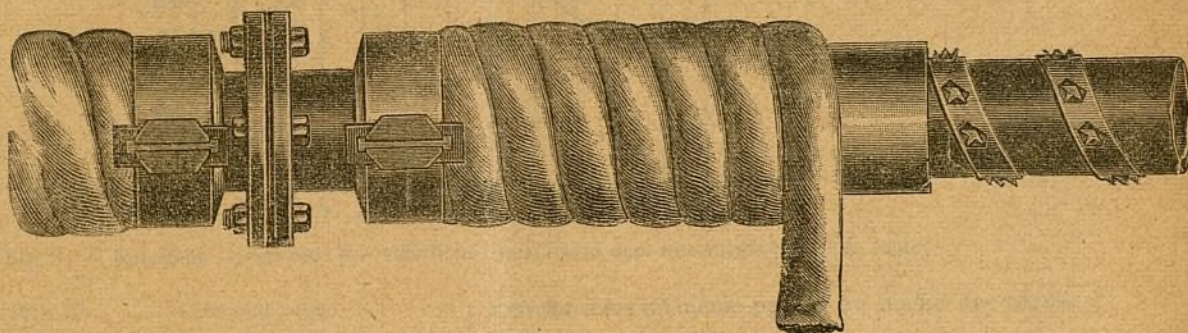
E. & C. PASQUAY,

Wasselonne
(Alsace)

Première Fabrique de Calorifuges en Déchets de Soie
sous forme de

TRESSES et BOURRELETS combinés à une COUCHE D'AIR ISOLATRICE.

—== Fondée en 1861. ==—



Par notre système on est parvenu à obtenir pour des conduites à haute pression,
une réduction de la perte de chaleur du tuyau nu de



94,1 pour cent



un effet, qui dépasse de loin celui de toutes les autres matières isolatrices du commerce.

Grâce à cette efficacité supérieure, une de nos enveloppes calorifuges revient
meilleur marché, à parité d'effet, que toute autre enveloppe.

Vu la hausse considérable du prix de la houille, il est du devoir de chaque
industriel de garantir aussi bien que possible ses conduites de vapeur du refroidissement, car
ces pertes par refroidissement se traduisent à la fin de l'année par des quantités importantes
de houille brûlée en pure perte. Dans notre brochure :

„LES CALORIFUGES“

(que nous tenons à la disposition des intéressés) Messieurs les Industriels trouveront cette
question traitée plus explicitement.

Pour pouvoir faire des propositions appropriées, nous prions de bien vouloir nous
indiquer la longueur et le diamètre extérieur des conduites à isoler, ainsi que la température
de la vapeur ou du liquide qui les traverse. Notre isolation s'emploie aussi bien pour des
conduites froides (de -15 à -20°) que pour de la vapeur surchauffée à 300° .

Un produit analogue au nôtre a fait son apparition depuis quelque temps sous la
dénomination prétentieuse de „Remanite“. Sans vouloir dénigrer ce produit, nous tenons
pourtant à constater — chose que d'ailleurs quiconque connaît la nature des matières textiles
n'aura pas de peine à croire — que ce produit en déchets de soie carbonisée ne résiste pas
plus que le nôtre „aux températures les plus élevées“ ainsi que l'affirment les fabricants de la
Remanite dans leur réclame. Quant aux essais que ces Messieurs ont publiés dans leur
brochure, nous en contestons l'exactitude, en même temps que le droit de comparer des essais
provenant de sources différentes.

Ayuntamiento de Madrid E. & C. PASQUAY.



Veillez demander
la brochure :

Les
Calorifuges
★

Considérations
théoriques
et pratiques
par
CH. PASQUAY.



Il est important d'opérer constamment de la même façon car la composition du métal n'est pas toujours uniforme pendant toute la durée de la coulée, ainsi que le montrent, pour la fonte de fer, les expériences de MM. Rubricius, Morton-Stevens, Tabary, Reinhard, etc.

Exemple, d'après M. Morton-Stevens. Les essais

ont porté sur une coulée de 28 tonnes de fonte grise de forge : 13 échantillons de fonte ont été pris, à des intervalles de temps égaux, pendant la durée de l'opération. L'analyse de ces échantillons a donné pour la teneur de silicium, les résultats suivants représentés par le graphique ci-contre (fig. 1) qui donne une courbe en dos de chameau.

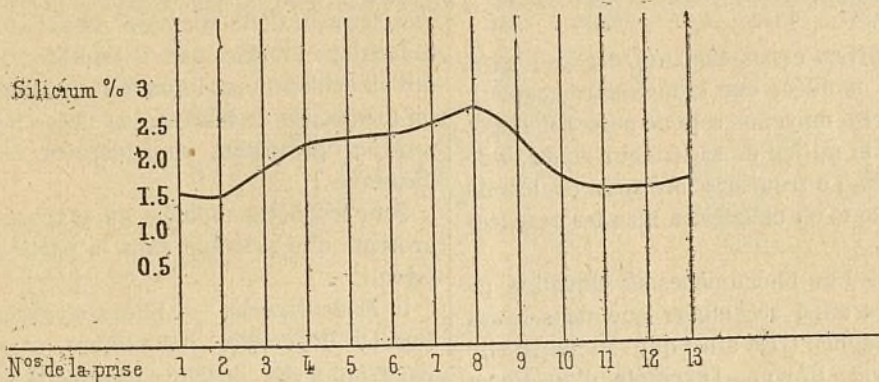


Fig. 1. — Graphique montrant les variations du silicium dans une même coulée de fonte.

Prise N°	Silicium p. 0/0
1.....	1,85
2.....	1,62
3.....	2,41
5.....	2,50
5.....	2,50
6.....	2,57
7.....	2,72
8.....	2,92
9.....	2,55
10.....	2,06
11.....	1,80
12.....	1,78
13.....	1,80

Divers essais ont démontré que le carbone, le silicium, le soufre et le manganèse variaient aussi parfois notablement.

B. MATIÈRES SOLIDIFIÉES

Le problème est très complexe, car, suivant la forme et les dimensions des pièces, suivant le mode et la rapidité du refroidissement, suivant la nature du métal ou alliage, il a pu se produire des liquations plus ou moins accentuées.

Fer. — Métal hétérogène par définition puisqu'il résulte de la juxtaposition, par soudage, de grains métalliques de nature quelquefois assez différente.

Cette irrégularité est encore aggravée par le paquetage qui précède le laminage et par lequel ou réunit

souvent dans un même paquet ou masse des barres de fer de compositions diverses.

Pour obtenir un échantillon assez rationnel il faudra, quand cela sera possible, percer de part en part, et en plusieurs endroits sur leur longueur, les barres soumises à l'analyse, puis réunir et mélanger les perçures.

Acier. — a. *En lingots ou pièces moulées de fortes dimensions.* — D'une façon générale, les éléments additionnels et les impuretés se concentrent au sommet et au centre des lingots et des pièces.

Un exemple très probant est cité par M. Snelus.

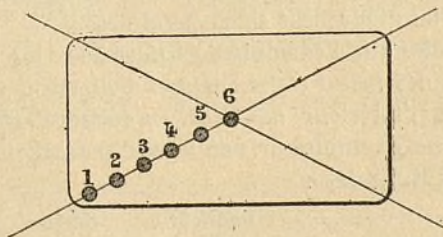


Fig. 2. — Prises d'essais au sommet et à la base du lingot.

Il s'agit d'un lingot de section rectangulaire, sur lequel on a percé à la base et au sommet 6 trous, en partant de l'un des angles et rejoignant le centre suivant une diagonale (fig. 2); les perçures analysées séparément ont donné :

Tableau montrant les variations de composition de l'acier dans un même lingot.

Nos	Sommet du lingot			Base du lingot		
	C.p. 0/0	S.p. 0/0	Ph.p. 0/0	C.p. 0/0	S.p. 0/0	Ph.p. 0/0
1	0,44	0,032	0,044	0,44	0,048	0,060
2	0,54	0,048	0,066	0,32	0,056	0,062
3	0,57	0,080	0,086	0,41	0,048	0,054
4	0,61	0,096	0,097	0,40	0,048	0,054
5	0,68	0,120	0,111	0,38	0,048	0,058
6	0,77	0,187	0,142	0,37	0,044	0,052

Il résulte des divers essais effectués sur les lingots et sur les pièces moulées que la meilleure manière d'obtenir une prise moyenne sera de percer le lingot ou la pièce vers le milieu de sa hauteur et sur l'une des faces latérales. Le trou sera foré aussi profondément que possible et on mélangera bien les perçures obtenues.

Observation. — Les phénomènes de liquation ne sont pas toujours aussi accentués que dans le cas décrit par M. Snelus. C'est ainsi que M. Balen cite d'après M. David Howne, l'exemple d'un lingot d'acier au nickel fabriqué à l'usine de Bethléem et mesurant 3 mètres de longueur avec un diamètre de 1 m. 65.

Des prises faites à la surface externe du lingot et à 15 centimètres de l'axe ont donné les résultats ci-dessous :

	Surface externe du lingot	A 15 centimètres de l'axe
Nickel.....	3,07	3,27
Silicium.....	0,172	0,170
Soufre.....	0,03	0,06
Phosphore..	0,025	0,047
Carbone....	0,31	0,36

b. *En barres, tôles, pièces diverses laminées ou forgées.* — Ces pièces proviennent du travail du lingot, par suite, on devra retrouver, avec plus ou moins de netteté, les différences signalées ci-dessus.

M. Eccles cite l'exemple de 4 tôles pour lesquelles on a fait des prises et des analyses distinctes à la surface et à l'intérieur des tôles. On relatara ci-dessus l'un de ces exemples pris au hasard parmi ceux qu'a indiqués M. Eccles :

	Intérieur	Surface
Carbone.....	0,240 0/0	0,150 0/0
Soufre.....	0,155 »	0,054 »
Silicium.....	0,010 »	0,017 »
Phosphore....	0,127 »	0,060 »
Manganèse...	0,610 »	0,648 »

Le meilleur mode opératoire sera de percer un ou plusieurs trous de part en part dans les barres, tôles ou pièces minces.

Observation très importante. — Les aciers soumis à l'analyse doivent se trouver dans un état physique identique en raison des états différents que prend le carbone suivant le travail qu'a supporté le métal.

Le mieux est d'opérer sur l'acier recuit, pratiquement exempt de carbone de trempe.

Fontes. — a. *Fontes grises.* — Pour les gueuses on percera un trou au centre de la section fraîchement cassée. Cette manière de procéder résulte des indications fournies par de nombreux essais qui ont mis en évidence une liquation très nette du soufre et du manganèse de haut en bas de la gueuse, la partie centrale présentant sensiblement la composition moyenne.

Pour les pièces moulées on percera un trou aussi profond que possible dans la partie médiane de la pièce.

b. *Fontes blanches.* — Elles sont généralement coulées en lingotières métalliques et refroidies par aspersion d'eau, de telle sorte que la masse solidifiée est généralement assez homogène.

Il en est de même pour les alliages ferro-métalliques tels que le spiegel et le ferromanganèse.

Pour obtenir un échantillon moyen de ces matières il suffira de détacher au marteau un grand nombre de petits morceaux dans le lot; le tout sera pulvérisé et réduit méthodiquement.

Plomb. — a. *Plomb brut, plomb d'œuvre.* — Les plombs bruts impurs provenant du Mexique et des pays Sud-Américains présentent à peu près la composition moyenne suivante :

Plomb.....	90	0/0
Antimoine.....	3 à 5	»
Arsenic.....	3 à 5	»
Cuivre.....	1 à 2	»
Soufre, silice, etc.	1 à 3	»
Argent.....	5 k.	par tonne
Or.....	60	gr.

Dans ces lingots les métaux précieux sont répartis très irrégulièrement; l'échantillon soumis à l'analyse est prélevé en sciant tous les saumons dans des régions différentes déterminées à l'avance en plaçant côte à côte 5 saumons et tirant une diagonale qui indique les places 1, 2, 3, 4 et 5 où le saumon doit être scié sur la moitié de sa section (fig. 3).

Dans certaines usines, on emploie, pour prendre les échantillons, une scie circulaire tournant de 2.500 à 3.000 tours par minute et on arrive ainsi à scier, en 10 heures, 100 tonnes de plomb en lingots de 40 kilog. avec 8 hommes pour desservir la scie.

Les sciures sont séchées et servent au prélèvement des échantillons.

Le plomb affiné coulé en saumons. — On a observé que l'argent est inégalement réparti: le dos du saumon qui constitue la partie du lingot restant fluide le plus longtemps est plus riche en argent que le plat dont la solidification est plus rapide.

Avec des plombs à 1 k. 500 d'argent à la tonne on observe, entre les deux parties d'un même sau-

mon, des écarts qui atteignent 0 k. 150 ou 0 k. 200 à la tonne. Pour tenir compte de cette particularité on opère comme suit: les lingots sont disposés par série de 5 sur une surface plane (fig. 3). On prélève 5 échantillons à la gouge sur le plat du saumon, suivant une diagonale, aux points marqués 1, 2, 3, 4 et 5. Les saumons sont alors retournés sens dessus dessous et, sur le côté arrondi, c'est-à-dire sur le dos des lingots on prélève de même 5 échantillons

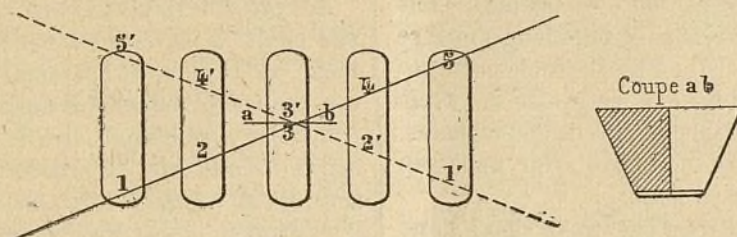


Fig. 3. — Echantillonnage des saumons de plomb brut et de plomb affiné.

suivant une diagonale symétrique, aux points 1', 2', 3', 4' et 5'.

Tous les échantillons, côté plat, sont mis à part, on fait de même pour les échantillons côté dos, puis on égalise les prises en les ramenant au poids uniforme de 10 gr.

Tous les boutons côté plat sont réunis et fondus dans une cuiller de fer; le métal est coulé dans une lingotière peu profonde et de section carrée; on démoule et on lamine le lingot en une plaque de 15 mm. d'épaisseur sur laquelle on fait 8 prises d'essais symétriques qui sont coupellées et donnent la teneur des boutons côté plat.

On opère de même avec les boutons côtés rond et on prend la moyenne des résultats qui représente la teneur du lot.

Cuivre. — Le cuivre brut est coulé en plaques ou en saumons qui sont échantillonnés par perçage ou sciage.

Dans les saumons, la répartition des métaux précieux est parfois très irrégulière ainsi que le montrent les déterminations suivantes citées par M. Le-doux.

Les métaux précieux ont été dosés sur des prises faites dans les zones A, B, C, D, du lingot (fig. 4); les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous.

Argent...	3 k. 884 A.	Or..	0 k. 498 à la tonne
—	2 523 B.	—	0 398 —
—	2 214 C.	—	0 370 —
—	1 814 D.	—	0 351 —

Fig. 4. — Répartition de l'argent et de l'or dans un lingot de cuivre brut.

Pour échantillonner ces lingots on détermine comme il a été dit pour les saumons de plomb brut, la place où les lingots doivent être sciés ou percés; le perçage sera fait de part en part.

Métaux précieux. — *Argent et or.* — Depuis longtemps la liquation préoccupe les essayeurs. Dès 1769, Jars avait observé des phénomènes de ce genre sur des alliages d'argent et cuivre à bas prix.

Les règles à suivre pour l'échantillonnage des métaux précieux et de leurs principaux alliages, sont décrites dans l'ouvrage de MM. Riche et Gélis: *L'art de l'essayeur*, il serait superflu de revenir sur cette question.

L'ACIDE PERSULFURIQUE ET LES PERSULFATES

Leur fabrication, leurs propriétés et leurs applications

L'acide persulfurique $S^2H^2O^8$ fut découvert en 1878 par Berthelot, qui l'obtint par l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu et froid. Richaz en 1885; Marshall en 1891; Elbs et Schönnher en 1895-96 l'étudièrent successivement et approfondirent soigneusement les conditions dans lesquelles cet acide se forme.

Il résulte des travaux de ces savants que ces conditions sont multiples, et que la préparation de cet acide demande beaucoup de soins et de précautions.

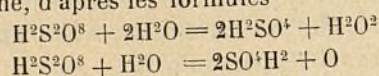
Tout d'abord le degré de concentration de l'acide

sulfurique à électrolyser joue un rôle très important au point de vue du rendement. Les différents essais effectués avec de l'acide sulfurique de diverses concentrations ont permis de constater que c'est l'acide de densité 1,45 qui convient le mieux et qui fournit le maximum de rendement en acide persulfurique.

La température de l'électrolyte, la densité du courant, la surface de l'anode, le plus ou moins long usage de celle-ci exercent également une influence non moins importante.

La température en effet doit être maintenue très basse, à -2°C . car le rendement diminue à mesure que la température s'élève et à 60°C . l'acide persulfurique se décompose au fur et à mesure de sa formation. La densité du courant doit être de 500 ampères. L'anode, en platine, ne doit pas avoir une trop grande surface et être bien polie.

L'acide persulfurique n'est pas très connu à l'état libre, par suite de son instabilité, en solution aqueuse, car il se décompose assez rapidement en acide sulfurique et eau oxygénée ou acide sulfurique et oxygène, d'après les formules



Sous l'influence de la chaleur, il se décompose plus rapidement en SO_4H_2 et oxygène.

Si on le sature par l'eau de baryte ou la potasse on obtient du persulfate de baryum ou de potasse.

Berthelot ne prépara pas les persulfates. Ce fut Marshall qui, le premier en 1891, obtint le persulfate de potasse en faisant agir la potasse sur de l'acide persulfurique. Ayant reconnu l'existence de ce sel, il entreprit de le préparer par l'électrolyse du sulfate acide de potasse, et, depuis les nombreux essais effectués par divers savants ont permis de préparer les persulfates par l'électrolyse du sulfate acide correspondant, ou du sulfate additionné d'acide sulfurique.

Les plus connus sont ceux de potassium, de sodium, de baryum et surtout d'ammoniaque.

Le procédé de fabrication le plus habituel est celui de Lowenhez. Quoique s'appliquant plus spécialement à la fabrication du persulfate de soude, il convient également, avec quelques modifications, à la préparation des autres persulfates.

L'appareil est le suivant : il consiste en un vase poreux, en terre, de forme cylindrique, placé dans un autre vase de même hauteur, mais d'une capacité environ 3 fois plus grande. L'intervalle qui sépare les 2 vases est rempli d'acide sulfurique à raison de 1 volume d'acide et 1 volume d'eau, que l'on doit

renouveler de temps en temps. Le vase extérieur constitue l'électrode négative. L'électrode positive est constituée par un fil de platine, ou un ruban très mince du même métal, placé à l'intérieur du vase poreux. Ce vase poreux est également refroidi sans cesse par un serpentin où circule de l'eau très froide. Il est rempli d'une solution saturée de sulfate acide de soude ou de sulfate neutre additionné d'acide sulfurique. De temps en temps, on doit ajouter du carbonate de soude bien sec.

Ce procédé nécessite 15 volts et 3 ampères par cmq. de surface de l'anode. Si l'on refroidit bien, on peut ainsi opérer pendant douze heures consécutives et même plus longtemps.

Deissler a remarqué qu'avec les dispositifs ordinaires tels que celui du procédé Lowenhez, l'hydrogène qui se dégage à la cathode, pendant l'électrolyse, exerçait une action réductrice sur le persulfate formé, ce qui ne laissait pas que d'exercer une influence quelque peu nuisible sur le rendement. Dans le but de remédier à cet inconvénient, il place l'anode au fond du bac d'électrolyse, et la cathode vers sa partie inférieure. Il recouvre l'anode d'une couche de la solution à électrolyser très concentrée et par suite très dense, et par-dessus il verse une autre couche de la même solution, mais plus étendue qui, en raison de sa faible densité, surnage.

Dans le même but, et ce dispositif a été également conseillé par Deissler, on emploie actuellement pour la préparation des persulfates des électrolyseurs à deux compartiments séparés par une cloison poreuse. Dans le premier compartiment se trouve la cathode ordinairement en plomb, le deuxième contient l'anode, qui est en platine. Le compartiment négatif contient de l'acide sulfurique à 50 0/0, le compartiment positif la solution du sulfate alcalin à électrolyser. La température doit sans cesse être maintenue entre 10 et 20° , et même moins si possible. La densité du courant doit être de 50 ampères par décimètre carré. L'acide persulfurique qui se forme réagit sur le sulfate alcalin du compartiment positif, en donnant du persulfate, tandis que l'acide sulfurique du compartiment négatif est transformé en sulfate alcalin.

Il s'ensuit qu'il faut changer le liquide négatif avant qu'il ne se soit formé trop de sulfate et enlever de temps en temps le persulfate formé pour le remplacer par de la solution de sulfate.

C'est un des meilleurs procédés : son rendement est de 70 0/0 de la théorie, et il faut croire, que dans les usines où l'on prépare le persulfate, c'est suivant

lui, avec plus ou moins de modifications, que l'on opère.

Quoi qu'il en soit et quel que soit le procédé employé, les conditions essentielles pour obtenir le meilleur rendement se résument en ceci :

1° Maintenir constamment une température très basse (5-6° C.);

2° Avoir une haute densité du courant ;

3° Eviter d'employer une anode d'une trop grande surface car le persulfate formé se décompose au fur et à mesure de sa formation au contact du platine ;

4° Cette anode doit présenter une surface bien polie, être de préférence placée horizontalement, être fréquemment retirée, et passée au feu.

On peut encore améliorer les résultats en ajoutant à la solution des sulfates alcalins une petite quantité de sulfate de nickel ou d'aluminium surtout. Une addition d'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique (0 gr. 03 HCl pour 50 cc. SO_4H_2) détermine également une augmentation très sensible du rendement en persulfate.

Ainsi qu'on peut s'en rendre compte, la préparation des persulfates n'est pas sans demander beaucoup de soins et d'attention. Il s'ensuit que cette fabrication est très délicate, et quoiqu'elle soit quelque peu entrée dans le domaine de l'industrie, il n'en reste pas moins vrai, que jusqu'alors, par suite des difficultés qu'elle présente, elle appartient encore plutôt au domaine du laboratoire. D'ailleurs peu d'usines s'occupent de cette préparation ; citons néanmoins les usines du Dr Curchod, à Nyons (Suisse) et celle de la société d'Electrochimie de Vallorbe (Suisse).

Les persulfates sont encore restés jusqu'à ce jour, sans applications bien importantes, quoique ces sels soient doués de propriétés nombreuses, très curieuses, et encore peu connues. Peut-être ces propriétés intéressantes à beaucoup de points de vue, sont-elles appelées à donner aux persulfates une importance plus considérable dans l'avenir et à leur procurer de nombreuses applications. C'est pourquoi nous avons jugé bon de rappeler quelques-unes de ces propriétés qui ont été successivement étudiées par Richaz en 1885, tout récemment par Elbs et Schönnher en 1895, Marshall en 1891 et le Dr Brunner de Lausanne en 1897.

Le persulfate de potasse $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ cristallise en petites aiguilles si on refroidit rapidement sa solution saturée. Quand le refroidissement a lieu lentement, les cristaux sont plus gros et se présentent sous forme

de lamelles cristallines. C'est le moins soluble des persulfates, propriété qui rend sa préparation assez facile, car le sel cristallise rapidement. Il commence à se décomposer à 100°, et sa décomposition n'est pas encore complète à 250°. Sa saveur est fraîche, salée, avec un arrière-goût particulier. Préparé récemment, il n'a pas d'odeur, mais peu à peu il prend l'odeur caractéristique de l'ozone, par suite de la présence d'un peu de sulfate acide.

Le persulfate d'ammoniaque $\text{SO}_4(\text{AzH}_4)_2$ est le plus connu et le plus employé. Il se présente sous forme de cristaux blancs, très solubles. Conservé dans une atmosphère bien sèche, il est stable, mais l'humidité le décompose, en donnant un dégagement d'oxygène et d'ozone. Si on chauffe sa solution, on obtient un abondant dégagement d'ozone. Cette propriété permet de l'employer souvent comme oxydant énergique et il a en outre l'avantage de ne laisser que du sulfate d'ammoniaque, sel très soluble et qui ne gêne en rien pour les réactions ultérieures.

Le persulfate de baryte $\text{BaS}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$ est obtenu par double décomposition entre le persulfate d'ammoniaque et l'hydrate de baryte. Quoique cristallisant avec 4 molécules d'eau, il n'est pas déliquescent, mais il se décompose assez rapidement, en quelques jours il donne du sulfate de baryte. En solution, il ne se décompose que lentement à la température ordinaire ; si l'on vient à chauffer cette solution elle reste claire jusqu'à l'ébullition, mais dès qu'elle commence à bouillir, il se forme un abondant précipité de sulfate de baryte en même temps qu'il se dégage de l'oxygène. Aussi est-il nécessaire de chauffer longtemps pour décomposer la totalité du sel, par suite de la présence du sulfate de baryte insoluble. Ce sel est soluble dans l'alcool absolu, mais si on abandonne à elle-même une solution alcoolique de persulfate de baryte il se sépare un précipité blanc, qui est un hydrate du persulfate $\text{BaS}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$, soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool absolu.

On connaît également le persulfate de plomb $\text{PbS}_2\text{O}_8 + 2$ ou $3\text{H}_2\text{O}$, sel déliquescent, les persulfates de cuivre ou de zinc obtenus par double décomposition entre le persulfate de baryte et les sulfates correspondants.

Tous les persulfates sont très solubles dans l'eau, sauf le persulfate de potasse, qui ne l'est que difficilement. Voici d'ailleurs leur maximum de solubilité dans 100 parties d'eau à 0° :

Persulfate de potasse	1,77
» de baryum anhydre	39,1

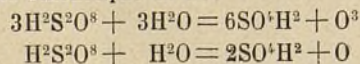
»	aqueux . . .	52,2
»	d'ammoniaque . . .	58,4

La solution aqueuse des persulfates se décompose lentement à froid, mais si l'on vient à la chauffer, il se dégage abondamment de l'ozone.

On a cru et on croit encore généralement que les persulfates étaient des sels instables, mais les essais effectués ont démontré que l'on pouvait conserver très longtemps ces sels, sans altération, à la condition qu'ils soient bien purs et surtout bien secs. Leur décomposition est toujours due à l'eau de cristallisation qu'ils renferment, ou à la présence d'un peu de sulfate acide, car l'acide sulfurique dilué ajouté à la solution aqueuse d'un persulfate en accélère beaucoup la décomposition. C'est d'ailleurs ce qui explique l'odeur caractéristique d'ozone que possèdent beaucoup de persulfates industriels non purifiés, odeur due à l'action d'une petite quantité de sulfate acide. Mais cet inconvénient peut être évité, en maintenant le persulfate dans une atmosphère de gaz ammoniac bien sec. Et d'ailleurs, ceci n'a lieu d'être que pour le persulfate d'ammoniaque très soluble, et n'existe pas pour le persulfate de potasse, très difficilement soluble. Quoi qu'il en soit, cette facilité de décomposition des persulfates industriels est certainement une des raisons les plus importantes qui font hésiter à les fabriquer. Tout récemment encore, une usine a dû cesser sa production, par suite des pertes assez conséquentes qu'elle éprouvait de ce fait.

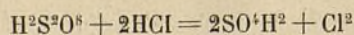
La propriété la plus intéressante des persulfates est certainement leur très grand pouvoir oxydant. On les range en effet parmi les plus énergiques oxydants connus. Cette action se manifeste aussi bien en solution neutre, qu'en solution acide ou alcaline. Marshall croit que dans la plupart des cas, cette action n'est pas une oxydation directe mais plutôt une action correspondante à celle du brome ou de l'iode, car la molécule de persulfate s'empare de 2 atomes d'un autre métal en donnant du sulfate.

Quand on chauffe la solution d'un persulfate, elle fournit un abondant dégagement d'oxygène fortement ozonisé. Ce dégagement est accéléré si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique dilué.



En solution alcaline, la même réaction a lieu.

En solution chlorhydrique, le Chlore est mis en liberté.



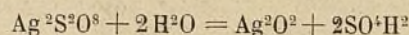
Cette réaction permet de déplacer aisément les

halogènes de leurs combinaisons et d'utiliser ainsi l'action du brome et de l'iode à l'état naissant.

Les ferrocyanures sont transformés en ferricyanures, le sulfate ferreux est rapidement oxydé, le manganate se transforme en permanganate.

Le sulfure de plomb donne du sulfate de plomb.

Le nitrate d'argent est réduit.



Les sels de manganèse, de cobalt et de thallium traités à chaud par une solution de persulfate donnent un précipité de MnO^2 et Co^2O^3 .

Sous l'action des persulfates, l'hyposulfite est transformé en tétrathionate.

La liqueur de Fehling est décomposée par la solution des persulfates.

Beaucoup de métaux se dissolvent dans la solution des persulfates. Il se forme des sulfates.

Le zinc, le cobalt, l'aluminium, le fer, le magnésium s'y dissolvent assez rapidement, surtout si la solution de persulfate est concentrée et additionnée d'un peu d'acide sulfurique. Le chrome s'y dissout partiellement, le manganèse s'y dissout également, mais il se précipite immédiatement sous forme de MnO^2 .

Leur action sur les acides organiques et sur beaucoup de matières organiques, notamment sur les matières colorantes est également très curieuse, et permet d'entrevoir pour ces sels des applications en analyse organique et en teinture.

Les acides tartrique, citrique, oxalique, acétique, succinique, les acides gras et leurs sels, traités à chaud par une solution aqueuse de persulfate, sont décomposés avec dégagement d'acide carbonique. La réaction est très vive.

La caféine, l'acide urique, substances connues parmi les plus résistantes, sont décomposées en quelques secondes avec production d'acide carbonique. Cette réaction peut servir pour déterminer rapidement le carbone et l'azote dans ces substances, en solution aqueuse, avec une exactitude qui ne laisse rien à désirer (Brunner, Lausanne, 1897).

La quinoline, la pyridine subissent une combustion complète. Le sucre de raisin n'est oxydé qu'en partie.

L'alcool est lentement oxydé à froid, à chaud l'oxydation est plus rapide, et il se forme de l'aldéhyde. Tous les acides gras à point d'ébullition bas sont attaqués de même : il se forme d'abord les aldéhydes, puis les acides correspondants.

Le benzène, le phénol, la résorcine, l'acide benzoï-

que, l'acide salicylique brunissent sous l'action des persulfates en solution aqueuse.

Quelques-unes de ces substances se résinifient, ou se carbonisent partiellement. En présence d'acide sulfurique, la réaction est beaucoup moins vive, car ce n'est plus de l'ozone qui agit en ce cas, mais simplement de l'oxygène.

De même, l'acide urique traité par les persulfates en solution en présence d'acide chlorhydrique, n'est détruit qu'en partie et il se forme probablement de l'alloxane.

L'acide salicylique en présence d'acide chlorhydrique donne un produit jaune (du chloranil).

Avec l'acide chlorhydrique et le phénol on obtient du chlorophénol (?).

Le papier, les tissus s'y dissolvent rapidement.

L'indigo, les matières colorantes organiques, les encres sont rapidement décolorés.

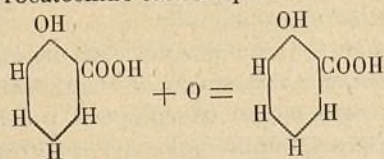
La fuchsine additionnée d'acétate de soude est rapidement décolorée par une solution de persulfate d'ammoniaque.

Le même sel transforme le sulfate d'aniline en noir d'aniline.

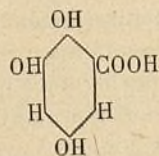
Les emplois industriels des persulfates ne sont encore que très peu nombreux. On les a utilisés dans le blanchiment des cotons, les essais se poursuivent encore dans cette voie.

On les emploie également en teinture pour introduire le groupe hydroxyle dans les noyaux benzéniques.

C'est ainsi que l'ortho-nitrophénol en solution alcaline donne la nitrohydroquinone, l'acide salicylique donne l'acide hydroquinone carbonique ou l'acide pyrocatechine carbonique :



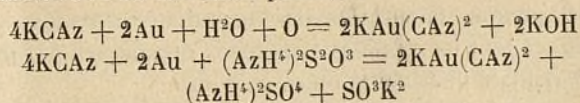
ou :



L'oxyanthraquinone est transformée en alizarine, et cette dernière en purpurine.

La Badisch Aniline und Soda Fabrik a récemment pris un brevet pour la fabrication d'un oxydant à l'aide des persulfates, permettant de transformer l'aniline en nitrobenzine.

On l'emploie aussi dans l'industrie aurifère avec le cyanure de potassium, car ils accélèrent beaucoup l'oxydation, ainsi que le montrent d'ailleurs les formules de l'un et l'autre procédés :



Dans toutes ces réactions, c'est toujours le persulfate d'ammoniaque qui est le plus employé, et même le seul par suite de l'avantage qu'il présente de ne donner après la réaction que des produits sans action sur les résultats ultérieurs.

Mais ces applications ne sont d'ailleurs que fort peu importantes et encore peu répandues dans l'industrie. Les persulfates sont toujours d'un prix relativement élevé et il existe des corps plus oxydants et moins chers.

La seule application importante et qui a prévalu jusqu'ici est l'emploi des persulfates en photographie. Ce procédé a été découvert par la Société A. Lumière.

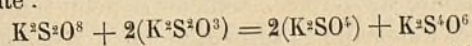
Il consiste à utiliser le persulfate d'ammoniaque pour affaiblir les clichés, corriger les effets d'un développement trop poussé et surtout le manque de pose.

On pousse à fond le développement du cliché, on le laisse dans une solution de persulfate d'ammoniaque à raison de :

	Pour une plaque 13 × 18
Eau	100 c.m ³
Persulfate d'ammoniaque.	5 gr.

Il ne faut pas employer de concentration supérieure à 5 p. 0/0, car la gélatine serait attaquée. On diminue la rapidité de l'action en employant une solution à 3 0/0 seulement. Quand le résultat désiré est obtenu, on plonge le cliché dans une solution à 10 0/0 de bisulfite de soude pour arrêter l'action du persulfate, puis on lave.

Ce procédé a en outre l'avantage d'éliminer les traces d'hyposulfite, en transformant ce sel en tétrathionate :



non susceptible de se décomposer par les acides en donnant du soufre.

On l'emploie également dans les phototirages.

Les persulfates sont aussi parfois utilisés en médecine contre les maladies des voies respiratoires et en chirurgie comme antiseptiques et destructeurs des toxines. Leur facilité de dissoudre l'acide urique les

fait appliquer avec succès contre la goutte et les rhumatismes : le persulfate de lithium se recommande particulièrement à cet effet.

En 1899, la Société A. L. Lumière a pris un brevet pour la fabrication des persulfates organiques, en traitant les sulfates des bases organiques par le persulfate de baryum ou de calcium.

En traitant l'un ou l'autre de ces persulfates par l'acide sulfurique, l'acide persulfurique mis en liberté se combine aux bases organiques. La Société se livre ainsi à la fabrication des persulfates de cocaïne, de spartéine, de chinoline, de quinine, sels très employés et très efficaces comme antiseptiques et antiferments, et comme désinfectants.

Dans les laboratoires, on les emploie fréquemment au lieu de brome, d'iode, d'eau oxygénée. Ils peuvent servir au dosage rapide du carbone dans le fer, le fer se dissolvant totalement, laissant le carbone insoluble, au dosage du carbone et de l'azote dans certaines substances organiques. Au Congrès de pharmacie de 1900, M. Leprince, dans une intéressante communication, l'a recommandé comme un excellent réactif des alcaloïdes.

En résumé, les persulfates comme tous les persels, sont des corps très intéressants et susceptibles d'applications importantes, que l'avenir nous fera sans doute connaître. D'ailleurs plusieurs savants s'occupent actuellement de l'étude de cette question, mais pour que leur emploi se répande et soit vraiment avantageux, il faudrait également qu'on trouve des moyens de fabrication plus faciles et moins onéreux, car toute la difficulté réside en ce point, les persulfates valant encore 400 à 500 francs les 100 kg.

M. L.

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

Traitements chimiques de purification des eaux.

Journal für Gasbelichtung traite de la purification des eaux de l'Ohio à Cincinnati. Ces eaux demandent un double traitement non seulement pour diminuer le nombre de germes, mais aussi pour retenir la matière limoneuse en suspension qui arrive à dépasser 2 gr. au moment des hautes eaux. Remarquons que les conditions sont semblables dans la plupart des fleuves des tropiques. C'est ainsi qu'à Para, au nord du Brésil, l'analyse bactériologique démontre la présence de quantités extraordinaires de germes de bactéries et de mucédinées, dans les diverses eaux. Aux sources mêmes leur nombre peut n'être que de

quelques milliers par centimètre cube, mais il atteint parfois quelques centaines de milliers.

En ce qui concerne les eaux de Cincinnati le dépôt dans les bassins de clarification et la filtration au sable donnent bien une eau claire, mais en outre au moment des hautes eaux il est nécessaire d'avoir recours à une purification chimique au sulfate d'alumine suivie d'une filtration.

On emploie environ 20 gr. de sulfate par mètre cube tenant de 50 à 100 gr. de matières en suspension. Il paraîtrait que l'eau obtenue est satisfaisante, mais nous ne voyons pas trop comment l'addition de sulfate d'alumine à l'eau, sans précipitation de l'alumine par le carbonate de soude, peut donner de bons résultats. Alors que l'alumine gélatineuse formée au sein même de l'eau entraîne les microbes dans le précipité qui se forme, les expériences d'un autrichien Max Teich auraient montré au contraire que les sels d'alumine sans carbonate de soude n'ont aucune action sur les microbes contenus dans l'eau.

Il est vrai que l'emploi du sulfate d'alumine ne présente pas de sérieux inconvénient sanitaire, mais à moins d'employer de fortes doses de ce sel, il ne peut donner qu'exceptionnellement de l'eau pure de germes. On s'en est servi pour la clarification des eaux du Nil et de diverses autres rivières africaines. Avec une addition de 150 à 450 gr. de ce sel par mètre cube d'eau, on peut être certain de clarifier au bout d'un certain temps. Mais, cette addition doit changer plus ou moins la composition chimique de l'eau.

De bien meilleurs résultats ont été obtenus en ajoutant à l'eau du sulfate d'alumine et de l'eau de chaux. L'hydrate d'alumine formé entraîne les corps en suspension et les précipite.

Dans un autre traitement des eaux de l'Ohio on a purifié l'eau en y faisant agir de l'eau de chaux, puis de l'acide carbonique. Ici encore il y a formation d'une matière insoluble qui exige la filtration ultérieure de l'eau.

Il paraîtrait que, contrairement à l'opinion généralement admise, les frais de ces traitements chimiques sont insignifiants et que les objections aux traitements chimiques des eaux ne sont pas justifiées. Bien entendu c'est la revue en question qui s'exprime ainsi.

Bétonnage d'un puits de mine.

D'après *Thonindustrie Zeitung* on cherche à remplacer la maçonnerie de certains puits de mines par des bétonnages en ciment. Cette revue cite le cas d'une mine près de Saarbrücken dans laquelle on a em-

ployé un béton à 1 p. de ciment, 3 p. de sable et 6 p. diorites finement pulvérisées. Ces bétons nécessitent l'emploi d'armatures métalliques ; il se peut toutefois qu'ils présentent certains avantages sur les anciennes maçonneries.

La même revue mentionne l'emploi de « granit » artificiel comme support des coussinets et des rails des voies ferrées. Ce produit serait coulé à une température de 1600°. Sa résistance serait très élevée, non seulement aux effets mécaniques, mais aussi aux acides, à la gelée et à l'humidité.

EUG ACKERMANN.

BREVETS ÉTRANGERS

Extraction de l'antimoine et du bismuth de leurs minerais sulfurés (J. RANALD à Liverpool).

Le minerai d'antimoine ou de bismuth est finement broyé et traité à chaud par une solution de perchlorure de fer pour former du chlorure d'antimoine ou de bismuth. La solution obtenue est mise en contact avec du fer métallique. Il se forme des oxydes ou sous-sels d'antimoine ou de bismuth et du chlorure ferreux. Cette solution de chlorure de fer est électrolysée ; il se forme du fer métallique et du perchlorure de sorte que l'électrolyte peut servir à une nouvelle lixiviation. Le soufre qui se sépare à la lixiviation du minerai est extrait des boues d'une manière quelconque.

Tannage des cuirs et des peaux (S. P. SADTLER Washington).

Les peaux sont suspendues dans un bain de chromate entre des plaques métalliques qui servent de cathodes, de façon à ce que l'hydrogène produit serve de réducteur. Un grand nombre de peaux sont suspendues dans un même bain, chaque peau est placée entre deux cathodes. Perpendiculairement à ces dernières sont suspendues les anodes. Le dégagement d'hydrogène se produit exclusivement sur les arêtes des cathodes les plus rapprochées des anodes.

Procédé de préparation de la magnésie (MATHEW, E. ROTHBERG, Westmont).

La pierre à chaux contenant de la magnésie est traitée par de l'acide chlorhydrique et donne ainsi une solution de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium ; cette solution est alors additionnée de chaux qui par double décomposition avec le chlorure de magnésium donne du chlorure de calcium et de la magnésie qu'il précipite ; cette magnésie est alors séparée par filtration et le liquide obtenu peut-être à son tour traité par de l'acide sulfurique pour donner du plâtre ou sulfate de chaux en régénérant l'acide chlorhydrique primitivement employé ; le sulfate de chaux ainsi obtenu est filtré, séché et calciné.

Procédé de fabrication d'un colorant sulfuré noir (ARTHUR G. GRENN et ALEXANDRE MEYEMBERG, Manchester, Angleterre).

Ce nouveau procédé de fabrication d'une matière colorante sulfurée noire consiste dans l'oxydation de la paradiamine mélangée avec une base de la série de la benzine en présence d'acide éthéro sulfurique.

Dans les cas où l'on emploie la paraphénylènediamine, on obtient une matière colorante qui se présente sous forme d'une poudre noire, insoluble dans l'eau dans les acides étendus et les carbonates alcalins, soluble entièrement dans le sulfite alcalin, soluble dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration bleu-noire et que les agents réducteurs transforment en leucobase ; elle teint directement le coton noir mordancé dans un bain contenant du sulfite de soude.

Si l'on emploie la paratolylènediamine, on obtient également une poudre noire insoluble dans l'eau, dans les acides étendus, dans les carbonates alcalins, mais soluble entièrement dans les sulfites alcalins et donnant avec l'acide sulfurique concentré une solution bleu-noire ; elle est également transformée en leucobase par les agents réducteurs et teint le coton mordancé dans un bain de sulfite de soude.

Procédé de fabrication de gomme artificielle (ORAZIO LUGO, New-York).

Le procédé de fabrication de gomme artificielle revendiqué dans ce brevet consiste dans l'action de l'acide sulfurique sur l'huile de saponification. On traite d'abord cette huile à chaud par l'acide sulfurique en ajoutant au mélange du soufre.

La masse ainsi obtenue est lavée à l'eau et l'on traite de nouveau le produit obtenu par le soufre. On chauffe en agitant constamment jusqu'à ce que le tout se prenne en une masse solide. Le produit de la réaction est alors soumis à l'action de l'eau en vase clos, le liquide obtenu est déshydraté et vulcanisé au moyen du soufre à chaud.

Matière colorante bleu-noire (CARL O. MÜLLER Bâle).

Cette matière colorante s'obtient au moyen du dérivé tétrazoïque de la paraphénylènediamine couplé d'abord avec le phénol orthocarboxylé et ensuite avec l'acide 1.8.3.6 dioxynaphtaline disulfoné. Cette substance donne une coloration bleu-noire très résistante à la lumière et au foulage.

Lorsqu'elle est sèche elle est constituée par une poudre noire soluble dans l'eau avec reflets violets et donne dans l'acide sulfurique une coloration bleue.

On obtient également une bonne matière colorante si on emploie au lieu de phénol orthocarboxylé de l'acide salicylique.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & C^{ie}.

TABLE ALPHABÉTIQUE

Accumulateurs. — Traitement des résidus d'accumulateurs, 310.

Acétylène. — Préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène, 121. — Eclairage à l'acétylène dans les petites villes, 250. — Nouvel appareil producteur de gaz acétylène, 252.

Acides. — Procédé et installation, pour la production en grand d'acide acétique concentré au moyen de distillations fractionnées, 154. — Fabrication d'acide acétique, 155. — Fabrication de l'acide acétique et du vinaigre, 16, 46, 74, 102, 141, 226, 301. — Préparation des acides amino-phényltartriques, 250. — Préparation de l'acide anthranilique et de dérivés de cet acide, 60. — Procédé pour la fabrication directe d'acide chlorhydrique au moyen de chlore et d'hydrogène, 339. — Fabrication d'acide cyanhydrique en marche continue, 122. — Dosage du tannin et de l'acide gallique, méthode Jean, 35. — Production d'acide isatoïque, 29. — Fabrication de l'acide nitrique, 312. — Production de colorants substantifs pour coton, au moyen d'acide nitro-métaphényline, diamine sulfonique, 218. — Perfectionnements dans la production industrielle de l'acide oxalique, 61. — Préparation d'acide phénylglycine-o-carboxylique, 24. — Production de combinaisons acétylées des acides sulfoniques et carboniques des amines aromatiques, 30. — Dosage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique dans les produits sulfités, 280. — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique, 91. — Fabrication de l'acide sulfurique, 130. — Les fabriques d'acide sulfurique du Japon, 283. — Acide vanadique des hauts-fourneaux, 338.

Acier. — Galvanisation de l'acier, 284.

Acridine. — Préparation de colorants de la série de l'acridine, 123.

Acridinium. — Production de matières colorantes appartenant à la série de l'acridinium, 62.

Agglomération du liège. — Nouvel aggloméré du

liège permettant, par le moulage ou la pression, de le solidifier à toutes les densités voulues, 120

Air liquéfié. — Perfectionnements à la fabrication de l'air liquide, 219.

Albumine. — Procédé de fabrication d'une matière riche en albumine au moyen de tourteaux de colza, 26.

Alcali. — Procédé et appareil pour produire de l'alcali et du chlore en partie applicables à d'autres usages, 217.

Alcools. — Méthode de dosage de l'alcool avec un instrument pratique destiné à l'application de cette méthode, 25. — Recherche de l'alcool méthylique dans les spiritueux, 112.

Aldéhydes. — Préparation des aldéhydes aromatiques, 218.

Alliages. — Composition des différents alliages, 21. — Chimie des alliages employés dans la marine, 49. — Un nouvel alliage le (Magnalium), 31.

Allumettes. — Allumettes sans phosphore, 53.

Aluminium. — Procédé pour obtenir des dépôts d'aluminium, 91. — L'aluminium à l'Exposition, 253. — La production de l'aluminium, 23.

Amalgames. — Amalgames de divers métaux alcalins ou alcalino-terreux, 51.

Amidoaldéhydes. — Fabrication d'amidoaldéhydes aromatiques, 29.

Amidon. — Perfectionnements dans la production de l'amidon et des matières saccharines, 59.

Ammonio-dérivés. — Obtention d'un dérivé ammonié du phène 1-2-méthylol sulfinide très soluble dans l'eau et d'un emploi industriel plus facile que celui du produit de base, 62.

Anhydrides. — Fabrication de l'anhydride sulfurique, 152. — Fabrication de combinaisons organiques de l'anhydride de l'orthosulfamide benzoïque, 152.

Aniline. — Oxydation de l'aniline par l'acide hypochloreux, 52.

Antimoine. — Perfectionnements dans la fabrication de l'oxyde d'antimoine, 218. — Extraction de l'antimoine et du bismuth de leurs minerais sulfurés.

Apprêts. — Apprêtage de la dentelle mécanique en Angleterre, 54.

- Anthraquinones.** — Fabrication de matières colorantes bleues de la série des anthraquinones teignant sur mordants, 154.
- Argenture.** — Procédé de dorure et d'argenture par l'électrolyse au moyen de solutions cyanées, 90.
- Azonium.** — Production de nouveaux colorants contenant le groupe Azonium, 122.
- Baryte.** — Préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène, 121.
- Baumes.** — Fabrication de vernis, baumes et résines, 251.
- Benzalacitophénène.** — Dérivés azotés de la benzalacitophénène, 52.
- Benzaldéhyde ortho et paranitrée.** — Production de benzaldéhyde ortho et paranitrée, 120.
- Bétonnage d'un puits de mine,** 362.
- Bibliographie.** — Analyse microchimique et spectroscopique, par Pozzi Escot, 55. — Le Cidre, par Roques, 56. — Carnet agenda du photographe, par Brunel, 56. — Traité de chimie analytique qualitative par Duparc, Degrange et Monnier, 89. — Osmium et ruthénium, par MM. A. Joly et Vèzes, 117. — Légumes et fleurs, par Favery et Larbaletrier, 118. — Groupements cristallins, par Wallerant, 118. — Scientia, 118. — Les Parfums comestibles, par George F. Jaubert, 152. — Chimie du photographe, par Clerc, 186. — Les nouveautés chimiques pour 1900, par Poulenc, 186. — La garance et l'indigo, par Georges Jaubert, 216. — L'eau dans l'industrie, par de la Coux, 216. — Les Phénomènes de dissolution et leurs applications, par Thomas, 216. — Tableaux synoptiques pour l'analyse des engrais, par Goupil, 216. — Au pays du caoutchouc, par E. Ackerman. — Formulaire industriel Grersl.
- Bismuth.** — Extraction de l'antimoine et du bismuth de leurs minerais sulfurés, 363.
- Bisulfate de plomb.** — Bisulfate de plomb cristallisé, 50.
- Bois.** — Procédé complet de distillation du bois au moyen de l'appareil dit *Le Parfait*. Système Raden, Chronow et Lacombe, 251.
- Boîte à conserves.** — Système de boîtes à conserves, à ouverture facile, donnant un couvercle mobile, 119.
- Brevets d'invention,** 24, 57, 118, 152, 186, 217, 250, 339. — Américains, 90. — Etrangers, 363.
- Bronze.** — Bronze liquide, 249.
- Caféine.** — Fabrication de dérivés de la caféine résultant de substitutions dans le radical méthyle de l'atome (3), 60. — Les thés et déchets de thés destinés à la fabrication de la caféine, 184.
- Camphre.** — Perfectionnements apportés à la fabrication du camphre artificiel au moyen des huiles hydrocarbonées de la série des terpènes, 28.
- Caoutchouc.** — Extraction industrielle du caoutchouc, 86. — Matière s'ajoutant au caoutchouc et son procédé de fabrication, 188. — Caoutchouc artificiel, 249. — Procédé d'extraction du caoutchouc, 250.
- Carbures.** — Préparation du carbure de baryum en vue de la production de la baryte et de l'acétylène, 121. — Production du carbure de calcium dans le monde, 24.
- Cartouches.** — Cartouches électrolytiques, 23.
- Celluloïd.** — Perfectionnement dans les procédés de fabrication du celluloïd, 340.
- Cétine.** — La cétine, 95.
- Charbons.** — Procédé et appareil pour extraire le charbon du goudron, 61. — Fabrication industrielle des charbons à arc, 84.
- Chaudière.** — Calcul de la surface de chauffe d'une chaudière, 22.
- Chimie analytique.** — Appareils de précision, 157.
- Chinchonine.** — Dérivés sulfureux de la quinine et de la chinchonine, 55.
- Chlore.** — Fabrication du sulfate et du chlore, 29. — Préparation du chlore d'après le procédé à la magnésie de Louis Mond, 50. — Procédé et appareil pour produire de l'alcali et du chlore en partie applicables à d'autres usages, 217.
- Chlorure.** — Le chlorure de calcium facilite la calcination du rocher à ciment, 89.
- Ciment.** — Nouveaux ciments de laitiers à haute résistance et à prise instantanée, 83. — Le chlorure de sodium facilite la calcination des roches à ciment, 89. — Les essais de ciment, 284. — Fabrication du ciment Portland, 290. — Fabrication du ciment de Portland (fin), 350. — Ciment de Portland. Etude des groupes chimiques entrant dans la constitution des ciments, 333. — Action de l'eau de mer sur le ciment, 339.
- Coloration des eaux.** — La coloration des eaux naturelles, 54.
- Composés hydroxydés.** — Préparation des composés hydroxydés de la série aromatique, 217.
- Conservation des aliments.** — Méthode pour préserver la viande, 26.
- Coton.** — Production de colorants bruns pour coton, 187.
- Corps gras.** — Etude chimique sur les phénomènes complexes de la sulfuration des corps gras, 65.
- Couperose.** — Procédé et appareil pour la fabrication de la couperose, 92.
- Cuir.** — Nouveau cuir factice dit (finoléum) et son procédé de fabrication, 59. — Quatrième conférence de l'Association Internationale des chimistes de l'industrie du cuir, 26). — Teinture du cuir, 297.
- Cuivre.** — Préparation du protochlorure de cuivre, 107.
- Cyanure.** — Fabrication des cyanures, 314. — Le cyanure de potassium, ses propriétés, sa fabrication, ses usages, 12.
- Dentelle.** — Apprêtage de la dentelle mécanique en Angleterre, 54.
- Désinfection.** — Le savon employé comme désinfectant, 248.

Dialcoylchodamines. — Procédé pour alcoyler les dialcoylchodamines, 58.

Diamants. — Industrie des diamants noirs, 19. — Industrie du diamant au Brésil, 250.

Dinaphtylamine. — Préparation de la dinaphtylamine, 118.

Distillation des bois. — Procédé complet de distillation des bois au moyen de l'appareil dit : *Le Parfait*, système Chronow et Lacombe, 251.

Dorure. — Procédé de dorure et d'argenture par l'électrolyse au moyen de solution cyanées, 90.

Eau. — Les traitements chimiques de purification des eaux, 362.

Eau oxygénée. — Fabrication de l'eau oxygénée par le bioxyde de barium et de l'acide carbonique et de la régénération du bioxyde de barium, 120.

Eclairage électrique. — Prix de revient comparé de l'éclairage électrique dans les différents pays, 23.

Electricité. — Les électrodes extensibles. Les gaz sous pression dans les accumulateurs, 276.

Electrolyse. — Appareil pour l'électrolyse individuelle, 90.

Enduits. — Nouveau procédé de préparation et d'emploi de peinture, vernis, enduits, etc., 73. — Enduits et peintures pour la conservation des métaux et des bois, 113. — Fabrication de revêtements, d'enveloppes, d'enduits, de pellicules, de plaques et d'ustensiles semblables au celluloïd, au moyen du nitrocellulose et de dérivés d'acides sulfoniques aromatiques, 186.

Essai des métaux. — Echantillonnage des produits métallurgiques, 352.

Essences et parfums. — Procédé et appareil pour l'extraction des parfums des essences aromatiques végétales, 219.

Ether chlorocarbonique. — Préparation d'éthers chlorocarboniques et de composés qui en dérivent, 220.

Explosifs. — Fabrication d'une substance explosive, 27. — Perfectionnements dans la fabrication des produits explosifs, 58. — Perfectionnements dans les explosifs, 121.

Exposition. — A propos de l'Exposition chimique allemande, 241. — La *Revue de Chimie* à l'Exposition, 125. — La *Chimie Industrielle* à l'Exposition, 157, 189, 233, 253, 313, 341.

Fer. — Dosage électrolytique du fer, 88. — Soudure à froid pour le fer, 339.

Finoléum. — Nouveau cuir factice dit (finoleum) et son procédé de fabrication, 59.

Formaldéhyde. — La gélatine et la formaldéhyde comme succédané de la soie, 54.

Fours. — Four pour le grillage et la désulfuration des minerais, 92. — Les fours à coke à récupération, 261. — Nouveau four à combustion d'immondices, 283.

Galvanisation. — Galvanisation de l'acier, 284.

Gaz. — Absorption du gaz par le platine, 52. — Procédé pour incorporer des gaz dans les liquides, 251.

Gazogènes. — Perfectionnement dans la marche des gazogènes grâce au procédé Dellwick-Fteischer, 273.

Gélatine. — La gélatine et la formaldéhyde comme succédané de la soie, 54.

Glucosides. — Les glucosides, 95.

Glycérine. — Epuration de la glycérine par l'électrolyse, 25. — Dosage de la glycérine dans les corps gras et dans les savons, 34. — Conditions de vente de la glycérine brute de saponification, 111. — Procédé d'extraction et de purification de la glycérine, applicable aux liquides fermentés et à toutes matières et résidus qui en contiennent, 153.

Gomme. — Procédé de fabrication de gomme artificielle, 363.

Goudron. — Procédé et appareils pour extraire le charbon du goudron, 61. — Goudron de houille (Exp.), 318.

Graphite. — Purification du graphite, 121. — Formation du graphite, 283.

Gutta. — Fabrication de la gutta-percha, 30.

Hémochromogène. — Formation de l'hémochromogène, 54.

Huiles. — Huile du Tonkin, 87. — Appareil pour volatilisation et cuisson des huiles, 92. — Huile de carapa, 116. — L'Huile de coprah et l'huile de palme, 116. — Le velvrl, 185. — Sur la recherche des falsifications des huiles végétales, 295.

Indigo. — Fabrication de l'indigo artificiel en Allemagne, 244.

Inflammation. — Inflammation spontanée des charbons à bord des navires, 18.

Insecticide. — Un insecticide précieux, 186.

Iodhydrates d'alcaloïdes. — Les iodhydrates d'alcaloïdes, 55.

Iodol albuminoïdes. — Préparation de composés de iodol albuminoïdes, 58.

Isœugénol. — Préparation de l'isœugénol, 52.

Laques. — Les pigments des laques, 38.

Législation. — Les lois nouvelles sur les falsifications et la réforme des expertises, 125. — Loi concernant la réforme de l'expertise, 128. — Loi concernant les vinaigres, 227.

Levures. — Les levures en viticulture, 71.

Liège. — Nouvel aggloméré du liège permettant par le moulage ou la pression de le solidifier à toutes les densités voulues, 120.

Lin. — Extraction de lignin et autres matières de la tige de lin, 62.

Liquéfaction. — Appareil pour réfrigérer et liquéfier l'air ou d'autres gaz, 91.

Lubrifiant. — Lubrifiant des bouchons en verre, 55.

- Lyddite.** — Sur la lyddite, 5.
- Magnalium.** — Un nouvel alliage : le magnalium, 311.
- Magnésie.** — Procédé de préparation de la magnésie.
- Magnésium.** — Magnésie d'Eubée, 312.
- Maladie des vins.** — La pasteurisation des vins et leurs maladies, 133, 293.
- Manganèse.** — Minerais de manganèse, 247.
- Mastic.** — Mastic pour carreaux, 341.
- Matières colorantes.** — Préparation de matières colorantes disazoïques secondaires noires, 27. — Coloration des eaux naturelles, 54. — Par alcoylution alcaline ou neutre des rhodols et de leurs éthers, 59. — Production de matières colorantes appartenant à la série de l'acridinium, 62. — Production de nouveaux colorants contenant le groupe azonium, 122. — Production de matières colorantes bleues, pour laines, dérivées des gallocyanines, 122. — Préparation de matières colorantes analogues à la fuchsine ou homologues, 123. — Préparation de colorants de la série de l'acridine, 123. Fabrication de matières colorantes bleues de la série des anthraquinones teignant sur mordants, 154. — Production de colorants disazoïques primaires noirs, 156. — Production de colorants bruns pour coton, 187. — Fabrication de matières colorantes de phtaléine, 187. — Production de colorants substantifs pour coton au moyen d'acides nitro-métaphénylène-diamine sulfonique, 218. — (Exposition) Goudron de houille, 318. — Extraits tannants et colorants, 325. — Procédé de fabrication d'un colorant sulfuré noir, 363. — Matière colorante bleu-noire, 363.
- Mercure.** — Le mercure en Californie, 338. — Action du peroxyde d'azote sur le mercure éthylique, 52.
- Mines et métallurgie.** — Mines et métallurgie à l'Exposition, 233.
- Minerais sulfurés.** — Procédé permettant de produire directement du sesquioxyde de fer et des sulfates de métaux pyrite et des minerais sulfurés, 153.
- Monoacétylindoxyl.** — Préparation du monoacétylindoxyl et de ses dérivés, 26.
- Nickel.** — Procédé Mond pour l'extraction du nickel, 112.
- Nitrotoluène.** — Oxydation de nitrotoluène, 119.
- Or.** — L'or de la mer, 51. — L'or dans les plantes, 284. L'or en Nouvelle-Zélande, 339.
- Orthosulfumide benzoïque.** — Fabrication de combinaisons organiques de l'anhydride de l'orthosulfumide benzoïque, 152.
- Osmium.** — Osmium et ruthénium, 117.
- Oxyde de chrome.** — Fabrication des composés d'oxyde de chrome organiques complexes, 57.
- Ozone.** — L'ozone, sa préparation pratique et ses nouvelles applications industrielles, 132.
- Papiers.** — Essai des tissus ; papier, etc., à la perforation, 22. — Renforcement du papier filtre, 338.
- Parfums.** — Procédé et appareil pour l'extraction des parfums des essences aromatiques végétales, 219. — Parfums artificiels et parfums, produits exposés en 1900, 341.
- Pasteurisations.** — Procédé pour pasteuriser et stériliser les liquides en général et le lait en particulier, 155. — La pasteurisation des vins et leurs maladies, 133, 293.
- Pavage.** — Pavage de briques, 283.
- Peaux.** — Préparation des peaux dites « grain du Levant », 53.
- Peintures.** — Nouveau procédé de préparation et d'emploi des peintures-vernis, enduits, etc., 73. — Enduits et peintures pour la conservation des métaux et du bois, 113. — Peintures anciennes et peintures modernes. Peintures sans huile ni vernis, 138.
- Péroxydes.** — Action du peroxyde d'azote sur le mercure-éthyle, 52. — Dosage du peroxyde de plomb employé en teinture, 51.
- Persulfate de sodium.** — Fabrication de persulfate de sodium, 155.
- Pétrole.** — Le pétrole en métallurgie, 338.
- Phosphates.** — Débouchés pour les phosphates, 184.
- Phtaléine.** — Fabrication de matières colorantes de phtaléine, 187.
- Platine.** — Absorption des gaz par la platine, 52.
- Plomb.** — Le bisulfate de plomb cristallisé, 50. — Calcination des minerais de plomb en présence de la chaux et de l'air, 338.
- Procédés divers.** — Modification au procédé Kroncke, 134. — Procédé Mond pour l'extraction du nickel, 112. — Procédé de séparation de substances de poids spécifique différent et finement divisées, tenues en suspension dans un liquide ou bien dissoutes en partie dans ce liquide, 57.
- Produits chimiques et produits divers.** — Fabrication d'un produit pouvant remplacer la vulcanite, les bois durs, etc., 119.
- Projectiles.** — Procédé pour projeter, déplacer et faire sauter les projectiles et autres objets quelconques, 154.
- Protochlorure de cuivre.** — Préparation du protochlorure de cuivre, 107.
- Pyrites.** — Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et du sulfate de métaux, des pyrites et minerais sulfurés, 153.
- Quinine.** — Dérivés sulfureux de la quinine et de la chinchonine, 55.
- Récipients.** — Récipients à liquides résistants aux actions chimiques, principalement aux acides, et leur procédé de fabrication, 27.
- Résines.** — La résine employée comme corps gras dans la fabrication du savon, 33. — Fabrication de vernis, baumes et résinés, 251.
- Roches à ciment.** — Le chlorure de sodium facilite la calcination des roches à ciment, 89.

Ruthénium. — Osmium et ruthénium, 117.

Saccharines. — Perfectionnement dans la production de l'amidon et des matières saccharines, 59. — La saccharine, 93.

Saccharification. — Procédé pour la saccharification du bois, des sciures de bois et d'autres matières contenant de la cellulose, ainsi que de l'amidon et de matières amylacées, 188.

Savons. — La résine employée comme corps gras dans la fabrication du savon, 33. — Savons médicamenteux, 246. — Le savon employé comme désinfectant, 248. — Savonnerie (à l'Exposition), 313.

Salpêtres. — Le salpêtre mural n'est pas riche en nitrates, 52. — Salpêtre du Chili, 283.

Schistes. — Industrie des schistes, 81.

Sesquioxyde de fer. — Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et des sulfates de métaux, des pyrites et minerais sulfurés, 153.

Siccatifs. — Les siccatifs métalliques, 55.

Sodium. — Préparation du sodium métallique par réduction du peroxyde, 55.

Soie. — La gélatine et la formaldehyde comme succédané de la soie, 54. — L'industrie de la soie en Toscane, 89.

Soude électrolytique. — La soude électrolytique, 115.

Soufre. — Essai commercial du soufre dans les asphaltes, 51. — Les isomères chimiques du soufre, 89.

Spiritueux. — Recherches de l'alcool méthylique dans les spiritueux, 112.

Stéarinerie. — Stéarinerie (à l'Exposition), 313.

Sulfates. — Fabrication des sulfates et du chlore, 29. — Procédé permettant de produire directement du sulfate de sesquioxyde de fer et des sulfates de métaux, des pyrites et minerais sulfurés, 153. — Fabrication du sulfate de soude au sel marin et aux pyrites, 54. — Vitesse d'oxydation du sulfite de soude, 51.

Surface de chauffe. — Calcul de la surface de chauffe d'une chaudière, 22.

Tannage. — Tannage au sulfate de chrome, 21.

Tannants. — Extraits tannants, 325.

Tannerie. — La tannerie à l'Association britannique pour

l'avancement des sciences, 53. — Préparation des peaux dites *Grain du Levant*, 53. — Nouveau cuir factice dit *finoléum* et son procédé de fabrication, 59. — Le bain au confit de crottes de chiens, 98. Examen du confit de son, 100. — Détermination quantitative des acidités tannique, gallique, organique et minérale dans les jus de tannerie et les extraits, 349. — Tannage des cuirs et des peaux, 363.

Tannin. — Dosage du tannin et de l'acide gallique, méthode F. Jean, 35.

Tartres. — Rendement des tartres en acide tartrique, 312.

Thé. — Les thés et déchets de thé destinés à la fabrication de la caféine, 184.

Tissus. — Essai des tissus, papier, etc., à la perforation, 22.

Tourteaux de colza. — Fabrication d'une matière riche en albumine au moyen de tourteaux de colza, 26.

Trempe. — Pour tremper les outils, 116.

Tuyaux de vapeur. — Protection des tuyaux de vapeur, 283.

Vapeur du carbonisage. — Utilisation des vapeurs du carbonisage à la préparation de l'éther acétique, 78.

Variétés. — La crise financière des Antilles et la décadence de l'industrie de la canne à sucre, 108. — Le congrès de chimie, 264. — Congrès international de chimie appliquée : Echantillonnage des matières premières et des produits de la métallurgie, 352. — L'industrie chimique en Allemagne, 272.

Velvrl. — Le velvrl, 185.

Vernis. — Industrie des vernis gras. Analyse des huiles. — Industrie des vernis gras, 68, 221, 285, 329.

— Nouveau procédé de préparation et d'emploi des peintures, vernis enduits, etc., 73. — Fabrication de vernis, baumes et résines, 251. — Vernis résistant aux acides, 310. — Vernis à métaux, 310. — Vernis transparent pour dessins, tableaux, etc., 310. — Préparation d'un vernis spécial pour l'aluminium, 311.

Verre. — La pierre de verre, 115.

Viticulture. — Les levures en viticulture, 71.

Vin. — Pasteurisation des vins et leur maladie, 133, 293.