

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 136.

TOME XII.

AVRIL 1901

La fabrication des parfums synthétiques et artificiels

Par J. DESALME

Cette industrie, de date récente, est née des remarquables travaux de Tiemann sur la constitution de la vanilline et sa reproduction synthétique. Dès ce moment la constitution des parfums naturels fut étudiée par l'élite des chimistes, avec un succès tel que l'on peut considérer la question comme théoriquement résolue, à bien peu d'exceptions près.

Chacune de ces découvertes successives eût rapidement son application industrielle, surtout en Allemagne où l'industrie chimique était rompue au travail rigoureusement scientifique que nécessite la préparation des matières colorantes artificielles. En France également, le mouvement fut suivi et deux ou trois usines importantes se sont résolument lancées dans cette fabrication.

Il est juste de remarquer que cette industrie doit actuellement être forcément très limitée quant au nombre de fabricants, tous les procédés étant brevetés au fur à mesure de leur découverte dans les laboratoires, créant ainsi des monopoles temporai-

res. Néanmoins, plusieurs brevets importants arrivent à expiration et le moment n'est pas très éloigné où cette branche de l'activité chimique industrielle sera ouverte à tous.

Les parfums naturels, extraits directement des plantes par des moyens physiques simples : entraînement à la vapeur d'eau (huiles essentielles) ; extraction au moyen de solvants liquides ou de graisses (enfleurages, pommades) sont toujours des mélanges de plusieurs composés chimiques.

Ces mélanges peuvent être reproduits au moyen de ces mêmes composés extraits d'essences plus communes ou préparés de toutes pièces.

Certaines huiles essentielles doivent leur odeur à des corps bien définis dont la composition chimique est connue avec certitude ; la synthèse chimique permet souvent leur reproduction, fournissant ainsi les *parfums synthétiques*.

Enfin certains corps possèdent une odeur pareille à celle d'essences ou de parfums naturels dont ils peuvent devenir les succédanés ; ce sont les *parfums artificiels*.

Nous réunirons ces deux classes de produits dans le terme général « parfums artificiels ».

Dans une industrie aussi délicate que celle des

parfums artificiels, aucune place ne doit être laissée à l'empirisme, tout doit être la conséquence d'une conception chimique nette et raisonnée. Il est donc nécessaire de connaître à la fois la partie théorique et pratique de chaque question ; c'est pourquoi nous ne les séparerons pas dans ce travail.

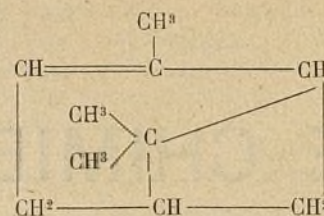
TERPINÉOL (*Lilas artificiel*)

Ce produit est de très grande consommation à cause de son bas prix et de son agréable odeur.

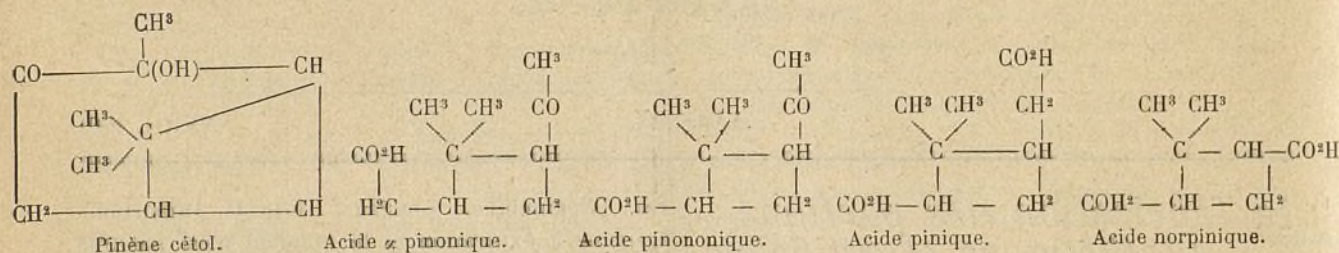
Il a pour point de départ l'essence de térébenthine (*Pinus sylvestris*) dont le principal constituant est un carbure terpénique le pinène.

La constitution de ce carbure d'hydrogène a été établie avec certitude par Wallach, Baeyer, Tiemann et Wagner qui en a donné la formule actuelle com-

portant un anneau hexaméthylénique et un second tétraméthylénique.



Cette formule résulte de l'étude des produits de dégradation successive du pinène sous l'influence du permanganate de potassium qui fournit du pinène céto, puis l'acide α pinonique (1), ensuite l'acide pinononique (2), l'acide pinique (3), enfin l'acide norpinique (4).



Dans toutes ces réactions, l'anneau tétraméthylénique est stable, l'anneau hexaméthylénique est seul transformé, l'attaque initiale se produit au point faible : la double liaison.

Il en est autrement si l'on soumet le pinène soit à l'action de la chaleur (Berthelot) soit à l'action des acides minéraux étendus : L'anneau tétraméthylénique est attaqué et l'anneau hexaméthylénique reste intact. Lorsque l'on soumet le pinène à l'action des acides minéraux aqueux, à froid, le phénomène se complique d'une hydrolyse, c'est-à-dire d'une fixation d'eau sur la liaison éthylénique et sur le noyau tétraméthylénique ; on obtient ainsi un alcool diatomique l'hydrate de terpène :

Ce corps se présente sous la forme de cristaux blancs, durs et bouillants, solubles dans l'eau (dans 22 parties d'eau bouillante et 200 parties d'eau froide) dans l'alcool, l'essence de térébenthine, l'éther, les huiles, etc.

L'hydrate de terpène contient une molécule d'eau de cristallisation, fond à 103-105° et au-dessus de cette température il perd son eau de cristallisation en donnant la terpène fusible à 150° et distillant à 250° sans altération.

Tous les acides minéraux effectuent l'hydratation du pinène ; mais celui qui donne les meilleurs rendements est l'acide nitrique dissous dans l'alcool.

Il n'est pas nécessaire d'employer le pinène pur, l'essence de térébenthine ordinaire du commerce convient très bien, à la condition qu'elle soit distillée peu de temps avant l'opération dans un courant de vapeur d'eau.

34 kilogrammes d'essence de térébenthine sont introduits dans une dissolution de 10 litres d'acide nitrique à 36° B dans 30 litres d'alcool à 80 0/0.

Le mélange est agité une heure tous les jours pendant 15 jours, puis versé dans des cuves plates en grès de façon que la surface de séparation des deux couches soit aussi considérable que possible pour faciliter l'hydratation. Il faut entretenir dans la pièce où se trouvent ces cuves une température tiède (20 à 25°).

(1) Baeyer, *Ber. der deutsch. Chem. Gesellschaft*, 29, p. 3.

(2) Wagner et Ertchikowsky, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 28 p. 389 à 424.

(3) Baeyer, *Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft*, 29, p. 3.

(4) Baeyer, *Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft*, 29, p. 1907.

Au bout de 18 à 20 jours les premiers cristaux apparaissent, après 40 jours environ l'opération est terminée ; on obtient en moyenne pour les quantités données, 12 à 14 kilogs de terpène brute.

Les cristaux recueillis sont souillés d'une huile brunâtre que l'on élimine par un clairçage à l'eau dans une turbine.

On procède ensuite à une cristallisation dans l'eau pour achever la purification.

Il est extrêmement important dans cette dernière opération d'alcaliniser la liqueur avant de chauffer, car il reste suffisamment d'acide dans les cristaux pour transformer la terpène en terpinol entraînable par la vapeur d'eau et par conséquent occasionner une perte de matière qui, si l'opération était longue, pourrait aller jusqu'à la totalité du produit ; nous verrons plus loin le mécanisme de cette transformation.

La terpène ainsi obtenue est dans un état de pureté suffisante pour la fabrication du terpinéol.

Comme elle est employée en pharmacie, quoique d'une façon assez restreinte, il suffira, si on la destine à cet usage, de la faire recristalliser encore une fois dans l'eau, en présence cette fois de noir animal et en solution très légèrement alcaline pour obtenir un produit parfaitement pur.

La terpène possède la propriété de perdre de l'eau sous l'influence des acides minéraux, en donnant des produits variables suivant la nature et la concentration des acides choisis ; cette réaction a été soigneusement étudiée par Wallach.

Si l'on emploie des acides minéraux faibles ou des acides minéraux forts très dilués, on obtient un mélange d'un alcool monoatomique le *terpinéol* et de deux carbures d'hydrogène le *dipentène* et le *terpinolène*.

Les mélanges du *terpinéol* et des deux carbures était connu depuis longtemps sous le nom de *terpinol*.

Pour réaliser la transformation de la terpène en terpinol, on dissout celle-ci dans 60 parties d'eau chaude et l'on ajoute une partie d'acide sulfurique à 10 0/0. L'opération s'effectue dans un alambic dont la cucurbite est en fonte émaillée. On porte à l'ébullition et distille assez rapidement ; l'eau entraîne une huile odorante plus légère qu'elle. On continue l'opération jusqu'à ce que l'eau qui se condense ne renferme plus de gouttelettes huileuses ; il faut avoir soin de rajouter de temps à autre, dans la cucurbite, une quantité d'eau égale à celle distillée.

Le liquide surnageant, est décanté automatiquement au moyen d'un récipient florentin. C'est un mélange de 2/3 de terpinéol avec 1/3 dipentène et terpinolène ce dernier en très petite quantité.

Ce mélange est connu sous le nom de *terpinol* comme nous l'avons déjà dit et employé en médecine, son odeur est assez agréable.

Pour en isoler le *terpinéol*, il n'existe qu'un seul moyen pratique, la distillation fractionnée.

En effet, il bout au-dessus de 200° tandis que le dipentène a comme point d'ébullition 180-182° et le terpinolène 185-190°. Il suffira donc d'un passage à la colonne distillatoire pour éliminer les 2 carbures, et recueillir le terpinéol ; mais cette façon d'opérer fournit un produit doué d'une odeur empyreumatique, « sentant le brûlé » car il a fallu chauffer le mélange au-dessus de 200° pour effectuer la distillation. Il faut effectuer le fractionnement à plus basse température et pour cela distiller *in vacuo*.

Il est absolument nécessaire d'opérer ainsi pour tous les parfums, c'est à ce prix seulement que l'on peut obtenir des produits doués d'une odeur fine et fraîche.

En pratique, une colonne à trois ou quatre plateaux est amplement suffisante et l'on peut se contenter d'une dépression de 600 à 650 millimètres de mercure. Un vide plus complet abaisserait évidemment encore plus la température, mais le liquide aurait une ébullition pénible, se traduisant par de violents soubresauts.

Dans les conditions ci-dessus, on recueillera le liquide qui passe au-dessus de 110° et qui constitue le terpinéol commercial, se présentant sous l'aspect d'un liquide incolore, d'une consistance épaisse, pareille à celle de la glycérine et doué d'une odeur fine et suave rappelant à s'y méprendre celle du lilas et ressemblant de très près à celle du muguet.

Le mélange de dipentène et de terpinolène qui est passé à la distillation avant le terpinéol peut être ajouté à l'essence de térébenthine dans une nouvelle opération, ou réservé pour les usages de la parfumerie, car le *dipentène* n'est autre chose que le *limonène inactif* constituant principal de l'essence de citrons et possède la même odeur que celui-ci.

Comme on peut s'en rendre compte cette préparation ne met en œuvre que des produits d'un coût minime, ce qui explique le prix de 8 à 10 fr. le kilogr. auquel est coté commercialement le terpinéol.

Une amélioration du prix de revient a été récemment apportée par M. Rousset. (Brevet n° 278.001)

qui emploie pour la préparation de la terpine, les proportions suivantes :

- 4 litres d'essence de térébenthine.
- 2 litres d'acide nitrique.
- 2 litres d'eau.

Dans ce procédé on supprime par conséquent l'alcool mais la diminution de rendement nous semble compenser largement l'économie réalisée.

Diverses tentatives ont été faites pour passer directement du pinène au terpinéol.

Dans cet ordre d'idées, il faut citer le procédé revendiqué par M. Bertram dans son brevet n° 221.117. Il fait agir directement l'acide acétique cristallisable sur l'essence de térébenthine, en présence de petites quantités d'acide sulfurique.

Dans un mélange de 2.000 gr. d'acide acétique glacial, 500 gr. acide sulfurique et 50 gr. d'eau, on ajoute peu à peu (par doses de 200 gr.) 1 kilogr. d'essence de térébenthine rectifiée. L'essence se dissout peu à peu et le liquide s'échauffe ; il faut refroidir de façon à ne pas dépasser 40° ou 45°. L'introduction terminée on laisse reposer une heure environ, en maintenant la température vers 35°, puis on enlève l'acide par un lavage à la soude caustique. L'excès de cette dernière est éliminé par un lavage à l'eau, puis la couche surnageante, décantée, est séchée. L'éther acétique du terpinéol ainsi obtenu est séparé de l'essence de térébenthine inattaquée par une distillation fractionnée.

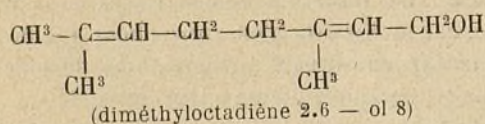
Pour obtenir le terpinéol, l'acétate est décomposé à chaud par une solution alcoolique de soude ou de potasse. Après lavage à l'eau, il ne reste plus qu'à rectifier le produit par une distillation dans le vide.

RHODINOL (*essence de roses artificielle*)

L'essence de roses naturelle renferme entre autres composés trois alcools à qui elle doit son odeur.

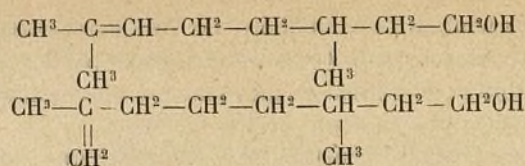
Jusqu'à présent au moins deux de ces alcools ont été caractérisés avec certitude :

Le *géraniol* qui possède la constitution suivante :



C'est un alcool bouillant à 145 ou 20 mm. *d* et à 20° = 0,8894 ; son éther acétique bout à 119°-120° sous une pression de 10 mm.

Le *citronnellol* et le *rhodinol* qui possèdent respectivement l'une des deux constitutions suivantes :



La première de ces formules a été attribuée au *rhodinol* par MM. Barbier et Bouveault ; c'est un alcool bouillant à 110° sous la pression de 10 mm, sa densité est à 0° de 0,8731 ; son éther acétique est doué d'une agréable odeur d'angélique.

L'existence, comme espèces chimiques différentes, des deux alcools rhodinol et citronnellol est encore controversée. Tiemann notamment, les a considérés comme deux isomères stéréochimiques. Néanmoins l'opinion de MM. Barbier et Bouveault me paraît très fondée. Le citronnellol serait alors représenté par la seconde formule.

Quoiqu'il en soit, ces alcools existent dans d'autres essences très abondantes, telles que celles de Géranium (1), de Palma rosa (90 0/0), de citronnelle (*Andropogon nardus*).

Leur extraction est effectuée industriellement et leur mélange est souvent appelé *Rhodinol*, *Réuniol*, etc.

On peut opérer déjà une séparation grossière en soumettant les essences à la distillation fractionnées ; mais pour une purification complète on est obligé de transformer les alcools en éthers d'acides organiques qui peuvent mieux se séparer à la distillation.

Voici un exemple d'une extraction de rhodinol (Monnet brev. n° 234.540).

L'essence de Géranium (*Pélaronium odoratissimum*) est soumise à une série de distillations fractionnées dans le vide, de manière à séparer les portions distillant entre 120° et 130°.

Les portions inférieures et supérieures sont mises de côté pour d'autres préparations et l'extraction du stéaroptène qu'elles contiennent.

Cette portion distillant entre 120° et 130° peut être considérée comme du rhodinol impur qui est transformé en son éther acétique de la manière suivante :

1 k. 550 rhodinol brut.

1 k. 150 anhydride acétique.

Sont mélangés avec précaution et introduits dans un autoclave bien émaillé qui est chauffé au bain d'huile pendant 8 heures à une température de 140°-145° centigrades.

Après refroidissement, le produit de la réaction est

(1) Jacobsen, *Liebig's Annalen der Chemie* 157, page 232, Monnet et Barbier, compte-rendus, 117 page 1092.

lavé à l'eau alcaline, puis à l'eau pure jusqu'à élimination complète de l'acide acétique libre.

Le produit liquide obtenu est distillé dans le vide ; les portions bouillant entre 127° et 132° sont séparées et constituent l'éther rhodinol-acétique.

La saponification de celui-ci se fait en mélangeant des volumes égaux d'alcool et de cet éther et en y ajoutant, par petites portions, en remuant constamment, une molécule, plus un léger excès de potasse par molécule d'éther rhodinol-acétique.

Le mélange s'échauffe pendant l'addition de potasse, puis on laisse refroidir et reposer une heure en agitant de temps en temps.

L'alcool du mélange est chassé par distillation, sous pression réduite, afin de pas atteindre 100°.

L'alcool étant éliminé, on ajoute au résidu de l'eau en excès et on lave par décantation jusqu'à disparition de toute réaction alcaline, on filtre et distille dans le vide de manière à recueillir les portions qui passent entre 120° et 125°.

On obtient ainsi un liquide huileux, parfaitement incolore, doué de l'odeur de l'essence de roses plus suave et identique, sous tous les rapports à cette dernière.

Il est plus avantageux, au lieu d'extraire le mélange global des alcools contenus dans l'essence de géranium, de les isoler autant que possible afin d'éliminer certains d'entre eux ; on peut ensuite les mélanger et composer un produit se rapprochant le plus possible de l'essence de roses naturelle ; en outre certains de ces alcools existant primitivement à l'état d'éthers sont perdus en se servant du mode opératoire décrit ci-dessus.

On peut opérer ainsi : (Monnet, certif. d'add. au brevet 234.540).

L'essence de Pélagonium est traitée en vase clos par une solution de potasse alcoolique à 40 0/0.

On chauffe deux heures à 100° puis l'alcool est séparé par distillation.

Le résidu est lavé à l'eau, puis à l'acide sulfurique à 2,5 0/0. L'acide est enlevé par deux lavages successifs à l'eau, le produit décanté est alors séché au moyen de carbonate de potasse.

On le soumet ensuite à une série de distillations fractionnées sous une pression de 10 mm. : 1^{er} fractionnement. — On recueille dans des vases différents les portions bouillant de 80 à 90° — 90 à 100° — 100 à 110° — 110 à 125°.

2^e fractionnement. — On n'opère que sur les trois dernières portions du fractionnement précédent et l'on recueille :

90 à 100° — 100 à 105° — 105 à 110° — 110 à 115° — 115 à 125°.

3^e fractionnement. — On met de côté la portion 90-100 du fractionnement précédent et l'on n'opère que sur les quatre autres, successivement, dans les mêmes limites ; à 100-115° on n'a plus grand chose et la majeure partie passe de 115 à 120° (60 0/0 du poids de l'essence). Cette partie est introduite dans un autoclave émaillé avec une fois 1/2 son poids d'acide acétique cristallisable ; on chauffe 12 heures à 180° puis le produit est lavé à l'eau alcaline, à l'eau pure, séché et distillé dans le vide.

La portion bouillant à 118 à 122° sous une pression de 10 mm. est saponifiée comme dans l'exemple précédent et le rhodinol en résultant est lavé, séché et rectifié dans le vide ; il bout de 115 à 118° sous la pression de 10 mm.

Les fractions 90 à 100° des 2^e et 3^e fractionnements sont recueillies et conservées ; elles sont constituées par un mélange de linalool et d'une acétone spéciale identique à celle contenue dans l'essence de menthe indigène.

Nous avons vu que le fractionnement s'opère mieux sur les éthers des alcools que sur ceux-ci, et jusqu'à présent nous avons décrit la préparation de leurs éthers acétiques. On peut employer avantageusement les éthers d'autres acides organiques et notamment ceux des acides bibasiques.

MM. Heine et C^{ie} de Leipzig (br. 238.450) emploient l'acide camphorique :

10 k. d'essence de Géranium de la Réunion sont bouillis 2 heures avec une solution de 2 k. 500 de potasse en plaques dans 15 k. d'alcool.

Le produit débarrassé d'alcool est chauffé pendant une journée à 140° avec un poids égal d'acide camphorique. Le produit ainsi obtenu peut-être traité de deux façons :

1^o On fait arriver un fort courant de vapeur d'eau qui entraîne par distillation les composés volatils.

Le résidu obtenu qui est un mélange des éthers réuniol-camphoriques acide et neutre est chauffé sous pression pendant 2 heures avec 12 k. de potasse en plaques et 45 k. d'alcool.

Après élimination de l'alcool, le réuniol est rectifié dans un courant de vapeur d'eau.

2^o On ajoute au produit 3 k. 500 d'hydrate de potasse en dissolution dans 40 k. d'eau et on épuise la dissolution à plusieurs reprises avec de l'éther ordinaire. La solution aqueuse qui reste est décomposée par l'acide sulfurique étendu d'eau qui met en liberté les éthers réuniol-camphoriques qui sont sa-

ponifiés sous pression avec 10 k. d'hydrate de potasse et 40 k. d'alcool.

Le réuniol séparé par addition d'eau est rectifié dans le vide ou dans un courant de vapeur d'eau.

MM. Flateau et Labbé emploient l'anhydride phtalique qui produit des éthers permettant la séparation des différents alcools contenus dans les essences de géranium, palma-rosa, citronnelle, etc. (Brevet n° 272.840 et certif. addit.).

Les essences sont d'abord saponifiées par chauffage avec deux volumes de potasse alcoolique à 5 0/0 pendant une heure et demie à deux heures.

L'opération s'effectue dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant.

Le produit est étendu d'eau, privé d'alcool par distillation, lavé soigneusement à l'eau et épuisé par l'éther commercial.

On rectifie dans le vide la partie enlevée par l'éther et l'on prend les portions passant entre 120° et 140° sous une pression de 15 millimètres de mercure.

Le produit obtenu est chauffé au réfrigérant à reflux avec quantité égale d'anhydride phtalique soit directement à 130-150° pendant peu de temps ou en solution dans la benzine pendant une heure et demie.

Le mélange des éthers phtaliques du géranol et du citronnellol ainsi formé est traité par une solution concentrée de carbonate de soude et les impuretés sont enlevées au moyen de l'éther commercial.

Le sel alcalin est ensuite décomposé par un acide très étendu, par exemple l'acide chlorhydrique.

Le mélange épuisé à l'éther, ce dernier est chassé dans le vide et l'on additionne de ligroïne (point d'ébullition 50-60°).

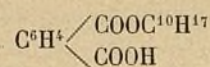
L'éther phtalique du géranol est insoluble dans un excès de dissolvant, tandis que l'éther phtalique du citronnellol s'y dissout.

On sépare les deux couches formées, la ligroïne est soigneusement éliminée par distillation dans le vide et chacun des deux éthers est saponifié par la potasse alcoolique à 10 0/0 au réfrigérant ascendant pendant une heure et demie. L'excès d'alcool est distillé dans le vide; le résidu est lavé copieusement à l'eau, séché et entraîné par un courant de vapeur d'eau.

On obtient ainsi le géranol et le citronnellol dans un grand état de pureté.

On voit donc qu'il est avantageux de préparer les éthers d'acides bibasiques correspondant à ces alcools, et l'on s'efforce dans ce cas d'obtenir des éthers acides, qui sont solubles dans les lessives alcalines et

correspondent, dans le cas de l'acide phtalique, à la formule



on peut alors profiter de leur dissolution pour épuiser celle-ci par les solvants usuels non solubles dans l'eau et éliminer de cette façon toutes les impuretés, tandis qu'en se servant des éthers d'acides organiques monobasiques comme l'acide acétique on ne peut opérer la purification que par distillation fractionnée, moyen beaucoup moins parfait.

Néanmoins, ces derniers offrent l'avantage d'un prix moins élevé, en opérant l'éthérification avec les chlorures d'acides, excepté toutefois le procédé à l'anhydride phtalique; ce dernier corps étant devenu une matière première pour la fabrication de l'indigo synthétique, son procédé de préparation industrielle a été complètement modifié et son prix de revient abaissé dans des proportions considérables.

Lorsqu'on opère l'éthérification des alcools terpénique, il y a toujours une deshydratation produite par l'acide employé; cette deshydratation, considérable dans certains cas, fournit les carbures correspondant à ces alcools, que l'on peut certainement éliminer au fractionnement, mais qui n'en constituent pas moins une perte assez considérable dans le rendement.

On peut éviter cette réaction secondaire en faisant agir les chlorures d'acides sur le dérivé sodique de l'alcool, au sein d'un dissolvant neutre (Otto et Verley. Brev. 241.586). Par exemple on peut préparer l'éther butyrique des alcools contenus dans l'essence de géranium de la façon suivante:

Dans 10 kg. d'éther anhydre, on introduira 1500 gr. d'essence de géranium, et 1000 gr. de chlorure de butyryle puis on ajoutera peu à peu 250 gr. de sodium métallique en fragments ou en fils; il n'est pas nécessaire de chauffer pendant cette opération.

La réaction terminée, le produit est lavé au carbonate de soude, l'éther est évaporé et le résidu est fractionné dans le vide en conservant la portion 145-146° sous une pression de 19 mm.

La saponification des éthers par la potasse alcoolique peut être avantageusement remplacée par l'emploi de l'eau soit seule, soit en présence d'un carbonate ou d'un oxyde basique capable de se combiner à l'acide au fur et à mesure de sa mise en liberté.

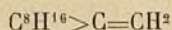
Par exemple, on chauffera pendant quelques jours au réfrigérant ascendant 1 kg. de l'éther butyrique précédemment obtenu avec 30 kg. d'eau et 2 kg. de

carbonate de chaux. On régénère ainsi le géraniol pur, entièrement inaltéré.

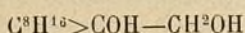
Tous ces procédés consistent donc à extraire par des moyens variés les différents alcools à odeur de roses qui existent dans les essences naturelles à bas prix, en ayant soin autant que possible de ne pas altérer leur odeur. On complète souvent cette préparation en ajoutant à ces mélanges d'alcools, des stéaroptènes choisis en quantité telle que le point de fusion du mélange coïncide avec celui de l'essence de roses naturelle.

Il est possible d'obtenir un alcool doué de l'odeur de roses, d'une façon tout à fait artificielle, en partant du cyclolinalolène (Krauth, D.R.P. 103.958 et 103-979).

En tant que carbure éthylénique, le cyclolinalolène (1) :

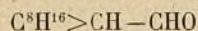


fournit par l'oxydation au permanganate de potassium, suivant la méthode de Wagner (2) le glycol correspondant :



Il suffit d'émulsionner le cyclolinalolène (1000 gr.) dans 5 litres d'eau et d'y ajouter goutte à goutte une solution de permanganate à 10/0 en quantité correspondante à un atome d'oxygène pour une molécule de carbure. Lorsque la couleur rouge du permanganate est disparue, la réaction est terminée.

Ce glycol, traité par un acide étendu perd une molécule d'eau et se transforme en une aldéhyde



réaction analogue à celle de la transformation du glycol ordinaire en aldéhyde acétique. Pour cela la solution précédemment obtenue est saturée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique et concentrée par évaporation à 6 ou 8 litres ; on introduit alors 1 l. 1/2 d'HCl ou la quantité correspondante de SO^2H^2 et on distille avec la vapeur d'eau. L'aldéhyde entraînée est purifiée par sa combinaison bisulfite.

Nous reparlerons de son emploi à propos de l'ionone.

Cette aldéhyde peut être transformée, par réduction en un alcool correspondant : cette opération peut être effectuée soit par l'amalgame de sodium, soit par la poudre de zinc et l'acide acétique. Lorsqu'on emploie ce dernier procédé, on obtient l'éther de l'alcool

qu'il faut saponifier par la potasse alcoolique. Dans les deux cas on neutralise l'alcali et on entraîne l'alcool par un courant de vapeur d'eau. On le rectifie dans le vide.

Il bout à 91-92° sous une pression de 15 mm., sa densité est de 0,888 ; son odeur, très agréable, rappelle absolument celle de la rose.

(A suivre).

L'INDIGO

Son évolution chimique et industrielle

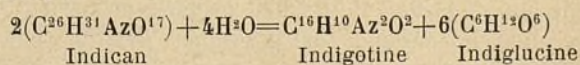
Par N. CHERCHEFFSKI, Ingénieur-Chimiste.

L'inauguration de l'institut Hoffman, a été l'occasion d'une solennelle commémoration de l'illustre savant à la Société chimique allemande, solennité qui a valu au monde chimique deux remarquables conférences sur l'indigo artificiel faites au point de vue scientifique par M. Ad. Bayer, l'éminent auteur des principaux travaux synthétiques de cette matière colorante et par M. Brunck, le distingué directeur de la Badische Anilin and Soda Fabrick, au point de vue du développement industriel de l'indigo synthétique.

Cette nouvelle industrie entrant dans la phase de la concurrence aiguë avec l'indigo naturel, nous pensons qu'il ne serait pas sans intérêt pour les lecteurs de la *Revue de Chimie Industrielle*, de présenter par un succinct aperçu, l'état de la question.

Pour plus de clarté dans l'exposé qui suit, surtout en ce qui concerne la question de l'indigo artificiel, nous suivrons l'évolution naturelle des travaux théoriques, conduits par des savants dont la rigoureuse logique scientifique et la connaissance approfondie des théories scientifiques, théories enrichies par l'enchaînement rationnel de leurs découvertes, amenèrent la transformation des méthodes de laboratoire en procédés industriels.

L'indigotine, dont nous nous proposons de faire un rapide historique est le principe colorant des plantes du genre indigofera (indigofera tinctoria, indigofera cinil, indigofera disperma, indigofera argentea, etc.), où elle existe à l'état de glucoside : indican, qui comme la plupart des glucosides, se dédouble par un phénomène d'hydratation, déterminé soit par une fermentation, soit par un agent chimique en indigotine et en indiglucine, qui est une espèce de matière sucrée :



La formule brute de l'indican, a été donnée par

(1) Semmler — Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft, 27 p. 2520.

(2) Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft, 23 p. 2307.

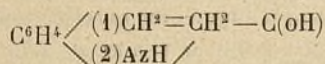
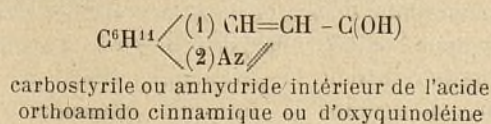
Jusqu'en 1879, l'indol ne pouvait être préparé qu'à haute température : action du rouge sur l'éthylaniline ou la méthode à la poudre de zinc, ou par le procédé de Nencki par la décomposition des matières albuminoïdes. Vers cette époque, se souvenant d'un travail qu'il effectua vers 1870 en collaboration avec Emmerling sur la réduction de l'isatine en indigotine, inverse de la réaction d'Erdmann et Laurent, réaction basée sur la réduction de l'isatine préalablement chlorée par le chlorure de phosphore (la réduction directe de l'isatine amenant l'élimination de deux atomes d'oxygène nécessaires à la formation de l'indigotine, tandis qu'il fallait obtenir la condensation de deux molécules d'isatine avec élimination des autres deux atomes d'oxygène) et sur laquelle nous reviendrons plus loin, Baeyer eut par association d'idées, la pensée d'appliquer la même méthode à la réduction de l'oxyndol.

Seulement le traitement au perchlorure de phosphore déterminait la formation d'indol dichloré dont, après de nombreux essais, la réduction ne put être réalisée que par l'introduction de sodium en morceaux dans la solution alcoolique ou amylique du dérivé dichloré en opérant à l'ébullition.

Ce procédé par voie humide avait le grand avantage de fournir un rendement élevé et régulier ; en outre il amena la synthèse de la quinoléine en partant de l'acide cinnamique et permit ainsi d'établir le rapport existant entre l'indol et la quinoléine.

Pour bien concevoir la stéréochimie de ces produits, il faut nous reporter aux considérations chimiques de Baeyer (*Moniteur Scientifique*, mars 1901) :

Les recherches sur l'oxyndol, renfermant deux atomes d'oxygène dans la chaîne latérale, conduisent naturellement, à soumettre au même traitement, c'est-à-dire chloruration par le perchlore de phosphore et réduction, les corps de même nature, mais contenant trois atomes de carbone :



hydrocarbostyrile ou amidophénylpropylcarbinol

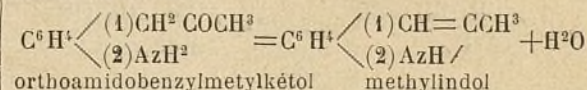
Ce dernier fournit aisément une quinoline dichlorée, correspondant à l'indol dichloré, se transformant en quinoline ordinaire ; mais avec extension de la chaîne latérale au-delà du nombre d'atomes ci-dessus, la fermeture cyclique n'a pu être obtenue et Bayer a émis la théorie suivante :

La synthèse des corps appartenant au groupe indigo et les recherches effectuées ont démontré que le groupe amido, en position ortho, se relie facilement aux 2° et 3° atomes de la chaîne latérale, mais ne paraît pas se relier aux atomes plus éloignés.

La présence du groupe carbonyle n'est pas indispensable pour la fermeture de la chaîne.

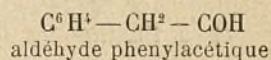
C'est ainsi par exemple qu'il y a formation d'un corps quinoléinique, lorsque le 3° atome de carbone, comme dans la phényléthylméthylacétone existe à l'état cétonique et l'on peut prévoir avec beaucoup de probabilités, que dans tous les cas où le deuxième ou le troisième atome existent à l'état de groupe alcoolique, aldéhydique ou cétonique, il se forme des anhydrides internes qui appartiennent soit au groupe indol, soit au groupe quinoline. C'est cette théorie qui amena Baeyer à énoncer en 1882 pour la première fois la règle de la formation d'une chaîne cyclique, lorsque cinq ou six atomes *au plus* constituent le noyau, règle confirmée par Erlenmeyer, à propos de la possibilité de la formation des lactones avec les oxacide 7.

En 1880, Baeyer et Jackson apportèrent une nouvelle confirmation de cette théorie, en montrant la transformation de l'orthoamidobenzylmethylkétone en methylindol :

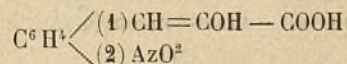


Par analogie il était permis de supposer que l'aldéhyde correspondante devrait donner naissance à de l'indol ou à un isomère.

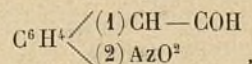
Tout d'abord les auteurs établirent l'identité de l'oxystyrol de Glaser avec l'aldéhyde de l'acide phénylacétique :



Par déduction on présumait d'obtenir la transformation de l'acide orthonitrophényloxyactylique :



en aldéhyde orthonitrophénylacétique :



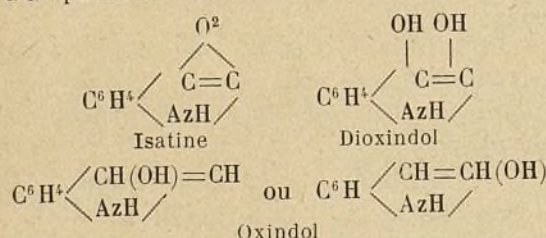
comme c'est le cas pour les composés non nitrés.

L'effort fut vain, malgré l'élimination de CO^2 , mais il contribua à accorder la préférence à l'acide cinnamique comme point de départ pour la synthèse de de l'indigo, de l'isatine et de l'indol.

La structure intime de ces divers composés n'a pu

être nettement établie qu'après l'énonciation en 1882 de la théorie de Baeyer, citée plus haut et celle sur la transposition moléculaires par le même auteur vers la même époque. Ceci justifie l'erreur d'un théoricien distingué comme Kukulé, admettant l'indol comme un orthoamidophenylacétylène, le dioxindol diviné par réduction de l'isatine comme une aldéhyde, l'acide isatique dérivé amidé de l'acide benzoyle-formique dont l'isatine serait un anhydride intérieur, et le carbostyrile et l'hydrocarbostyrile comme des composés absolument différents.

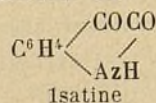
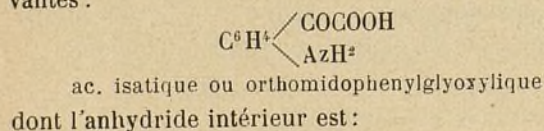
D'autre part, la transformation de l'isatine en indol par voie de réduction fit considérer cette classe de corps par Baeyer, comme des dérivés d'oxydation de l'indol et vu les caractères de l'isatine, bien que la fonction quinonique était inconnue à cette époque, guidé exclusivement par des vues théoriques, il attribua à l'isatine la formule d'une orthoquinone et par analogie celle d'une pyrocatechine au dioxindol et d'un phénol à l'oxindol :



L'hypothèse de l'acide isatique conservant le noyau de l'indol sans rupture n'a pas été confirmée.

Ces formules ont à ce jour conservé toute leur valeur, sauf celle de l'isatine considérée non comme quinone, mais comme un composé dicétonique.

Dans la conception de ces composés, ainsi que nous l'avons dit plus haut, Kekulé avait assigné à l'acide isatique et à l'isatine les formules suivantes :

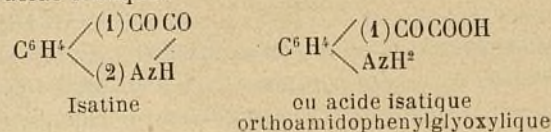


Cette interprétation avait fait entrevoir à Kekulé une méthode de synthèse de l'isatine par réduction de l'acide nitrobromophenylacétique, dérivé par nitration de l'acide bromophenylacétique, obtenu par bromuration de l'acide phenylacétique.

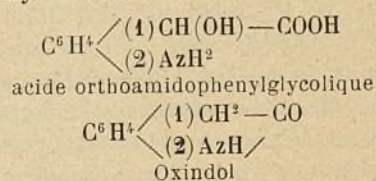
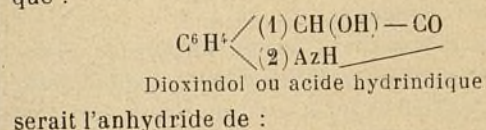
La réduction de ce composé donnerait naissance

simultanément à de l'acide orthoamidophenylacétique et à un corps correspondant à de l'acide orthoamidocinnamique (carbostyrile), dont l'oxydation, par remplacement dans la chaîne latérale de H² par O engendrerait de l'acide isatique et de l'isatine.

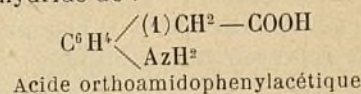
Les résultats n'ayant pas répondu aux prévisions, Baeyer en entreprit le contrôle, en partant du raisonnement que si : l'isatine était l'anhydride intérieur de l'acide isatique :



Les produits successifs de réduction de l'isatine conserveraient le même rapport aux produits successifs de réduction de l'acide isatique, c'est-à-dire que :



serait l'anhydride de :



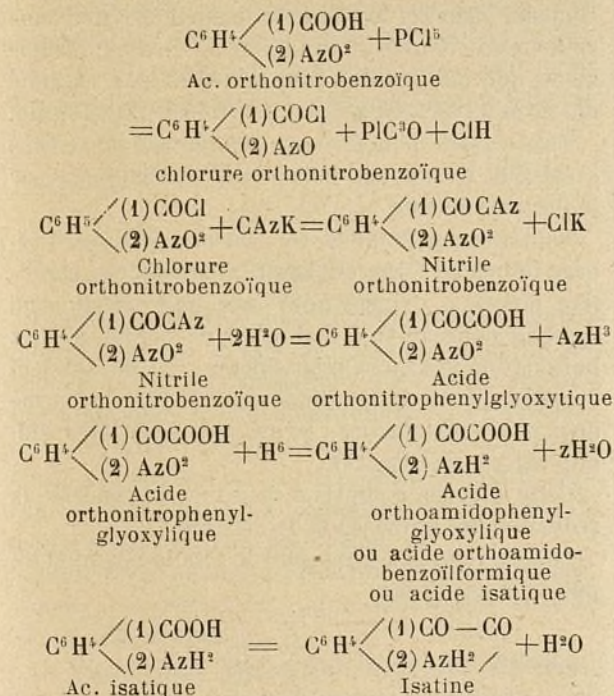
Baeyer et Suida entreprirent cette question en 1878, mais l'acide isatique ne se prêtant pas par son instabilité à la réduction directe, ils acétylèrent l'acide et c'est le dérivé stable qui fut soumis en solution acide à l'action de l'amalgame sodique et par réduction de l'acide orthoamidophenylacétique ainsi obtenu, ils obtinrent de l'oxindol.

La conception théorique de Kekulé ainsi confirmée et étendue à l'oxindol, Baeyer procéda à la synthèse de l'isatine suivant le programme tracé par cet auteur, en opérant la nitration intermédiaire à l'ébullition, afin d'augmenter le rendement en dérivé ortho, mettant à profit la remarque faite précédemment par Radziszewski, et que Kekulé n'avait point mise à profit, suivant laquelle les températures élevées favorisaient la formation des dérivés ortho. Le rendement en dérivé ortho a été satisfaisant et Baeyer put, par réduction, le transformer en oxindol, qu'il transforma en amidooxindol dont l'oxydation scella en 1878 le dernier chaînon de la synthèse de l'indigotine.

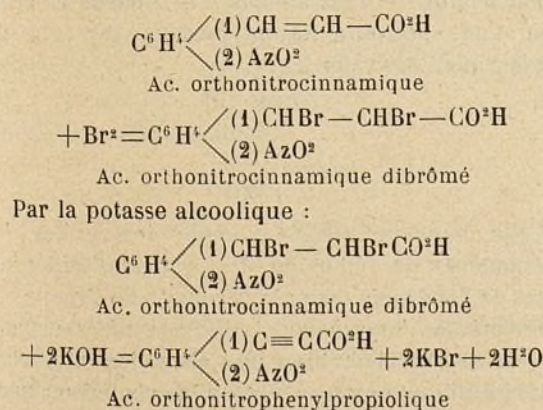
réalisée en 1870 avec Emmerling, et devenue complète par la synthèse de l'isatine ainsi obtenue.

En 1879, Claisen et Shadwell justifièrent encore davantage la constitution présumée par Kekulé de l'acide isatique en réalisant sa synthèse en partant du dérivé cyanogéné de l'acide orthonitrocinnamique, synthèse entrevue théoriquement vers 1877, par Claisen, qui, d'accord avec Kekulé, considérait l'isatine comme l'anhydride intérieure de l'acide orthoamidophénylglyoxylique.

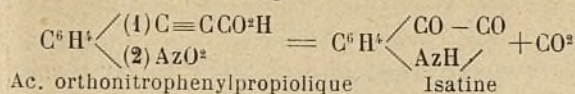
L'ensemble des réactions suivantes, résume l'important travail de ces auteurs, en prenant comme matière première l'acide orthonitrobenzoïque :



Une autre synthèse a été réalisée en 1880, par Bayer, en partant de l'acide orthonitrocinnamique qu'il brôlait :



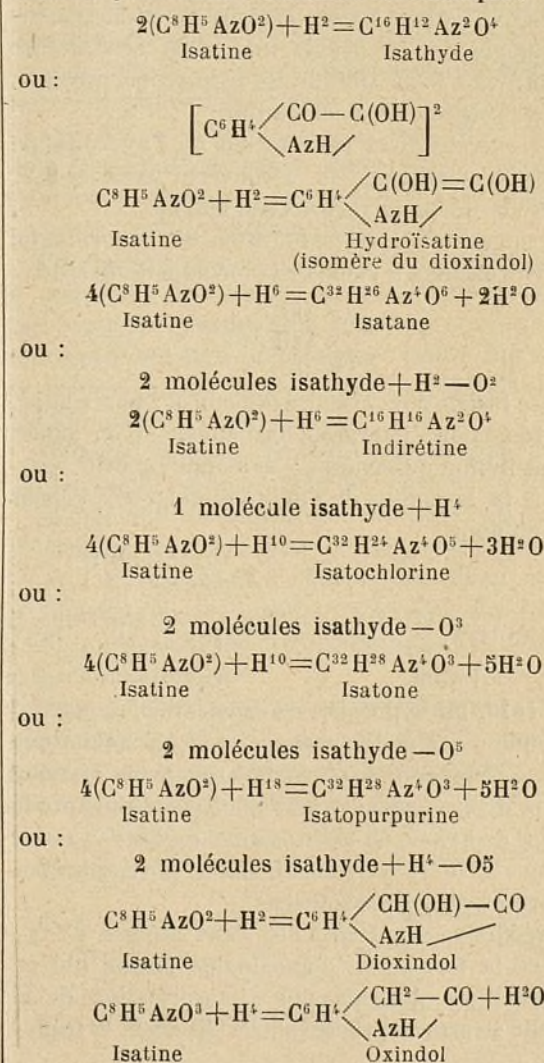
Sous l'action d'un alcali ou d'une terre alcaline et d'un réducteur telle le glucose :



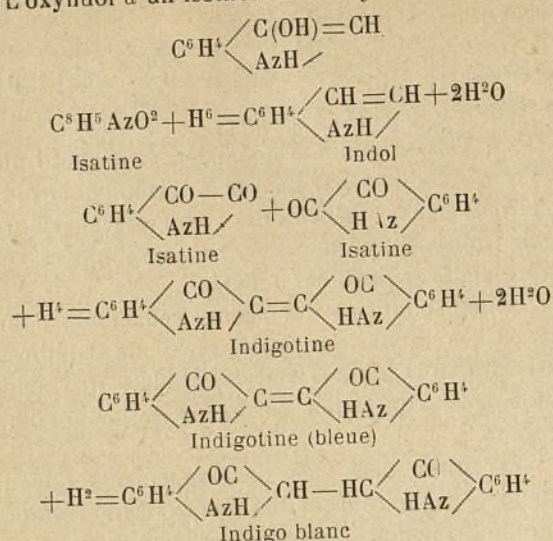
Ces modes de synthèse justifiaient la formule quinonique attribuée par Baeyer à l'isatine, formule confirmée par les théories des composés non saturés et de transposition moléculaire, développées vers cette époque et justifiées depuis.

L'isatine soumise à des agents réducteurs donne suivant les conditions opératoires de nombreux dérivés, dont la plupart sont des produits de condensation avec élimination d'oxygène et fixation d'hydrogène.

Sans entrer dans des développements que ne comporte pas le cadre d'une monographie résumée, nous en présentons l'ensemble schématique :



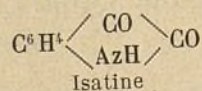
L'oxyndol à un isomère l'indoxyle :



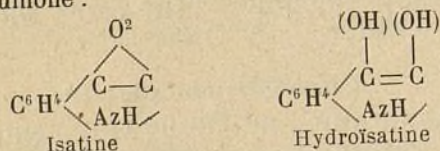
Tels sont les principaux dérivés par réduction de l'isatine qui ont été définis, mais dont la structure fait entrevoir la possibilité de déduire encore bien d'autres produits de condensation.

La recherche de la constitution de l'hydroisatine ci-dessus mentionnée et découverte par Baeyer, a suggéré les idées suivantes à son auteur :

Lorsqu'on cherche l'explication de la formation de l'hydroisatine à l'aide de la formule de Kekulé :



On se heurte à de grandes difficultés ; par contre, cette réduction s'interprète facilement si on admet la constitution quinonique ; en assimilant cette réaction à la formation de l'hydroquinone aux dépens de la quinone :



En 1875, Fittig proposa de considérer ces composés comme des orthodicétones et si on admet que l'isatine réagit comme une orthoquinone, la réaction devient naturellement concevable de la réduction de l'isatine de Kekulé en hydroisatine de Baeyer serait analogue à la transformation de la phenanthrène-quinone en dioxypheanthrène.

La réduction simultanée des deux atomes d'oxygène et la formation d'une double liaison qui ne préexistait pas obligeait pour l'interprétation de la nouvelle structure proposée (très discutée, la trans-

formation des orthodicétones en phénols semblables à la pyrocatechine, s'expliquant aisément par l'ancienne conception de Graebe), d'avoir recours à une hypothèse spéciale sur les affinités particulières de deux atomes d'oxygène en position ortho et para, s'influençant mutuellement ; hypothèse érigée en loi par Johannès Thiele, dont la récente théorie des composés non saturés contribua à l'élucidation de la stéréochimie de l'isatine.

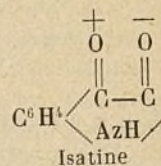
Baeyer et Rupe avaient constaté que dans la réduction de certains acides incomplets, tel l'acide muconique, les deux atomes d'hydrogène se fixaient sur les extrémités de la chaîne hydrocarbonée contenue dans cet acide, avec formation d'une nouvelle liaison double au milieu de la chaîne ; phénomène que ces auteurs interprétèrent par l'affinité des groupes carboxyles pour les atomes d'hydrogène.

Thiele ayant démontré que la présence du groupe carboxyle n'était pas indispensable, l'expliqua par la théorie suivante :

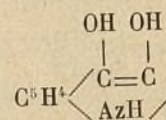
Deux liaisons doubles, se trouvant dans le voisinage immédiat l'une de l'autre, revêtant un caractère nouveau, exigent pour leur interprétation un symbole nouveau et il assimila une chaîne à deux liaisons doubles à un aimant dont ces liaisons seraient les pôles ; cette chaîne coupée par le milieu reforme deux nouveaux aimants ; fermée en cycle, toute affinité extérieure disparaît.

Cette théorie comprend dans une loi générale la réduction des quinones et de l'isatine.

Les deux atomes d'oxygène de l'isatine figurent les pôles d'un aimant :



Par fixation de deux atomes d'hydrogène et création d'une nouvelle liaison double, par suite du déplacement des valences :

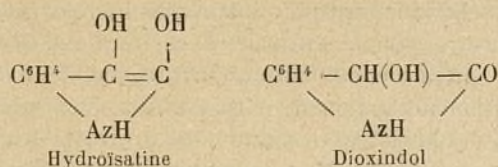


Cette nouvelle théorie semble interpréter les phénomènes de réduction des quinones différemment de l'ancienne formule peroxyde de Graebe.

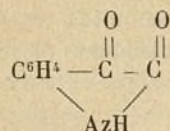
Les atomes d'oxygène assimilés aux pôles magnétiques, exerceraient bien une attraction mutuelle, mais insuffisante pour en déterminer la liaison avec

création de liaisons doubles entre atomes de carbone.

D'après cette hypothèse de Thiele, l'hydroisatine serait un isomère du dioxindol, c'est-à-dire assimilée à la véritable hydroquinone correspondant à l'isatine. Le dioxindol résulterait de la transposition moléculaire de l'hydroisatine :



C'est grâce à ces travaux que la constitution de ce groupe est entrée dans la phase, permettant d'expliquer et de coordonner l'ensemble des observations effectuées, et cette théorie confère à l'isatine la structure :

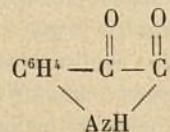


Toutefois en 1882, Bayer et Oekonomides remarquèrent que les éthers de l'isatine préparés par l'action de l'iodure alcoolique sur l'isatine argentique, contenaient le radical alcoolique lié à l'oxygène.

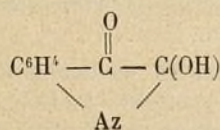
D'autre part, l'acétylisation de l'isatine par Suida (Synthèse de l'oxindol par réduction du dérivé acétylé, décrite plus haut) comportait selon Baeyer le radical acide lié à l'atome d'azote.

Enfin Bayer parvint à préparer des éthers éthylés, isomère des précédents, où le radical C^6H^5 était lié à l'atome de l'azote.

Ce phénomène d'agir dans deux sens différents, comme l'isatine dans ces composés étherés a été désignée par Laar sous le nom de tautomérie et Baeyer désigna la forme



sous le nom de lactame et



sous le nom de lactime, en supposant que la formation des sels et éthers lactamiques avait lieu sans transposition moléculaire, tandis que l'acétylisation par

combinaison avec l'anhydride acétique donnait lieu à une transposition moléculaire.

Michaël ayant en 1888 démontré que c'est l'hypothèse inverse qui corroborait le plus grand nombre de faits connus, c'est la formule lactame que Baeyer proposa d'adopter, proposition confirmée par les travaux de Goldschmidt, Meister, Hartley et Dobbie.

Toutefois d'accord avec Marchlewski, Bayer, tout en admettant pour l'isatine solide la forme lactame, ne considère pas comme impossible qu'à l'état de solution elle renferme également la variété lactime. Cette dernière hypothèse de tautomérie ou des pseudoformes a été vérifiée expérimentalement, car dans quelques cas on a pu isoler les deux formes, qui à l'état liquide ou en solution peuvent coexister dans un état analogue à la dissociation et permet d'interpréter les nombreux cas d'isomère que la théorie fait entrevoir dans ce groupe.

Le développement qui précède nous permet maintenant, après avoir examiné les différents dérivés du groupe indigotique, après avoir exposé les doctrines stéréochimiques engendrées par les travaux mentionnés de passer à l'indigotine, dont divers modes de synthèse sont antérieurs à ces théories, mais dont la valeur et surtout la nature n'a pu être comprise qu'après l'éclosion des résultats obtenus.

L'indigotine étant un produit de condensation de 2 molécules de l'isatine, sa constitution et partant ses procédés rationnels de synthèse, n'ont pu être découverts qu'après l'étude approfondie de l'isatine et par conséquent de ses dérivés de réduction : dioxindol, oxindol, indol, etc.

Toutefois ce n'était en réalité qu'un mode de formation plutôt qu'un procédé de synthèse.

La difficulté de la synthèse de l'indigo en partant de l'isatine, résidait dans l'emploi d'agents réducteurs « hydrogénants », substituant H aux atomes d'O enlevés, ce qui engendrait la série des dérivés de l'isatine depuis l'isathyde jusqu'à l'indol, sans production d'indigotine.

L'emploi d'un agent permettant de retirer l'O sans le remplacer par l'H devait permettre de résoudre le problème et cet agent a été le chlorure de phosphore contenant un peu de phosphore libre.

(A suivre)

N. CHERCHEFFSKY,
Ingénieur-Chimiste.

LE PÉTROLE

DANS LE DÉPARTEMENT D'ORAN

Par Henry NEUBURGER (1)

Relations entre la géologie du pétrole et son origine

En géologie, toute supposition non appuyée par l'expérience, non corroborée par des séries de faits, peut être, — jusqu'à une preuve expérimentale. — considérée comme utopie. C'est pour cela que, sans mépriser les théories émises par l'un des plus sympathiques géologues algériens, quant à la présence du pétrole dans les terrains anciens, nous voulons, jusqu'à nouvel ordre, ne pas sortir du domaine expérimental, et n'appuyer nos dires que sur des faits acquis et des déductions qui, toujours, en pratique, ont eu pour résultat la découverte des gisements dans les contrées de l'ancien continent, où des suintements de pétrole avaient pu être observés.

En Algérie, l'ensemble de faits que nous avons pu grouper ne viennent que pour confirmer la théorie des praticiens. C'est dans les terrains tertiaires, à l'exclusion de tous les autres, que la présence du pétrole a pu être constatée, et cela, de même qu'en Galicie, qu'en Roumanie, que dans le Caucase, à Bakou, dans le Transcaspien, dans le Turkestan, en Perse, dans l'Assam, la Birmanie, la Chine et le Japon.

L'Algérie sera donc pour nous un nouvel argument prouvant l'origine organique du pétrole dans les terrains de sédiment et infirmant des théories audacieuses et partant séduisantes, issues de laboratoires autres que le grand laboratoire de la nature.

Nous avons dit plus haut que nous considérons le pétrole comme ayant une origine purement organique. Les arguments qu'apportent à telle ou telle autre théorie les sommités du monde scientifique sont nombreux. En fait, nous ne nous trouvons en présence que de deux hypothèses touchant l'origine du pétrole : celle des chimistes (la théorie de Berthelot) qui admet une réaction instantanée, une combinaison directe du carbone et de l'hydrogène ; et celle des géologues qui voient, dans le pétrole, le produit d'une décomposition lente de matières organiques.

Les chimistes, en de très belles expériences de laboratoire, ont su composer du pétrole artificiel, comme du reste ils pourraient, au besoin, composer tous les corps au moyen de la combinaison rationnelle de tous leurs éléments chimiques et par n'importe

(1) Résumé du rapport de la mission Henry Neuburger.

quelle réaction pouvant produire ces éléments.

Les géologues ont basé leur dire sur l'observation et sur la comparaison des différents terrains pétroliers qu'ils ont pu étudier. Ils n'ont pas bien compris qu'on dût donner au combustible liquide qu'est le pétrole une origine si différente des autres combustibles minéraux avec lesquels il offre plus d'un point de ressemblance, surtout quant aux hydrocarbures liquides que l'on peut extraire de ces derniers. Ils ont pensé qu'une combinaison d'hydrogène et de carbone pouvait fort bien — et sans porter atteinte à aucun des principes de chimie, — avoir son origine dans une décomposition organique marine amenant la formation naturelle des carbures d'hydrogène.

Engler a démontré amplement que ces suppositions pouvaient être appuyées par l'expérience.

En 1888, il procéda à des recherches sur l'origine du pétrole, qu'il attribuait à l'action combinée de la chaleur et de la pression sur les parties molles des organismes peuplant les mers paléozoïques.

Pour appuyer son dire il tenta l'expérience suivante :

Dans un autoclave relié avec un condensateur, il soumit à la distillation 472 kilogr. d'huile de foie de morue brun clair, d'une densité de 0.930. Au début de l'expérience la pression était de dix atmosphères, mais elle s'abaissa au cours de la distillation à quatre atmosphères ; de 320° de température initiale, l'autoclave fut porté à 400°.

Du condensateur, il se dégagait bientôt des gaz combustibles, puis une huile : celle-ci renfermant des acides ou corps gras, était en partie saponifiable. On soumit les matières obtenues à une seconde distillation sous pression et dans les mêmes conditions que la première fois, et on recueillit 299 kilogr. d'huile, d'une densité de 0.810 ; cette huile émettait des vapeurs à 44° centigr. ; son odeur n'était pas désagréable ; on n'y trouvait pas trace d'acroléine, sa couleur était brunâtre, avec fluorescence verte prononcée. Sur 100 centimètres cubes d'huile, 0,4 étaient solubles dans l'eau, 4,8 dans la lessive de potasse, 20,8 dans l'acide sulfurique à 66°9, 6 dans un mélange d'acide sulfurique fumant à 66°. Le reste fut distillé dans les mêmes conditions par fractionnement.

Voici quels furent les résultats obtenus.

Au-dessous de 150°, 29, 5 0/0 (en volume), densité : 0.712. De 150° 300°, 57, 5 0/0, densité : 0.817. Au-dessus de 300°, 13 0/0.

Il s'était formé des acides gras dans les liquides obtenus des carbures non-saturés, et surtout des

carbures saturés. Ceux-ci furent séparés et étudiés par des traitements chimiques et une rectification plus minutieuse, et notamment les pentanes, hexanes et octanes normaux, bouillant respectivement vers 37, 68 et 98°, et ayant pour densité 0,622, 0,664 et 0,688.

Engler renouvela son expérience en opérant sur 492 kilogr. de poisson; il obtint un résultat presque identique.

Il découlerait de ces expériences que le pétrole est le résultat d'une distillation sous pression de matières organiques animales qui aurait eu lieu dans le grand laboratoire de la nature (1).

Il serait, du reste, fort difficile, quant à la question de la genèse du pétrole, de conclure autrement qu'à une origine purement organique quand l'on considère les dépôts corallifères de la Mer Rouge, dans lesquels on a découvert du pétrole. Dans cette formation, l'huile minérale se trouvait disséminée par gouttelettes dans les cellules complètement closes, formées par les animalcules qui avaient été les ouvriers du dépôt. Là, aucune trace de bouleversement géologique (bien improbable, du reste, eu égard à l'origine relativement récente de la formation) ne laisse place à une hypothèse autre que celle d'une origine dépendante d'une décomposition ayant eu lieu dans les terrains mêmes d'où le pétrole est indigène.

Des faits géologiques à peu près semblables ont pu être observés au Canada dans des dépôts d'huîtres fossilisées (*Ostrea multicostrata*, commune en Algérie), ayant encore conservé l'attitude du banc. Là, aucun brisement, aucune fissure ne laisse supposer l'intervention d'un bouleversement géologique quelconque.

Le calcaire sous-jacent en dépôt (formation de Trenton) est absolument vierge de toute infiltration bitumineuse ou pétrolifère; seules les coquilles du banc sont toutes presque sans exception remplies de pétrole provenant sans doute de la décomposition de leurs substances molles.

Un des arguments que l'on se plaît à opposer à la théorie de l'origine organique animale des huiles minérales est la prétendue absence de l'azote et de ses combinaisons dans le pétrole. Chez les chimistes qui ont soutenu ce fait, cela prouve une étrange ignorance quant à la matière spéciale qui nous occupe, Sainte-Claire-Deville, un des premiers, trouva dans un échantillon d'huile minérale prove-

nant de Pechelbronn une proportion de 0,25 0/0 d'azote. Dans des pétroles de la même provenance, Engler découvrit des proportions variant entre 0,89 et 1,70 0/0.

On aurait pu considérer ce fait comme absolument isolé, et seulement comme une particularité du pétrole de Pechelbronn, si Boussingault n'avait isolé de l'azote dans des pétroles de Chine, d'Egypte, dans des asphaltes de Judée, d'Auvergne et de la province d'Antioche.

(A suivre)

A PROPOS DE L'AMYLO

RÉPONSE A LA NOTE ADDITIONNELLE DE M. GUILLET.

A l'appui des chiffres qu'il a cités, concernant les rendements de l'Amylo, M. Guillet, dans la note additionnelle parue dans le N° de Mars de la *Revue de Chimie industrielle*, invoque les autorités de Delbruch et de Maërcker.

M. Delbruch, dit M. Guillet, a reconnu « dans une étude sur le procédé Amylo, qu'à Anvers on obtenait 66,3 tandis qu'il déclare également que les Allemands ne peuvent pas obtenir plus de 60 litres ». Il est donc entendu déjà, ajoute M. Guillet « que dans les Ecoles de distillerie le procédé Amylo donne un rendement de 10,5.

Ecoles de distillerie, et usines faisant la distillerie de grains ne sont pas tout à fait mêmes choses. Dans une distillerie il est déjà très difficile de savoir le rendement par 100 k. de grains, et il est à peu près impossible, *à fortiori*, de le savoir par 100 k. d'amidon, car il faudrait faire l'analyse de chaque sac de maïs entrant en travail, ce à quoi un savant comme Delbruch, visitant une usine, ne s'est certainement pas astreint. L'avis de Delbruch peut concerner un travail passager, mais non un travail suivi d'usine, où il y a lieu de faire entrer en ligne de compte, pour la moyenne de rendement, les cuves manquées, ce qui se présente, paraît-il, assez fréquemment avec l'Amylo, car le procédé est dangereux et nécessite les plus grands soins.

Donc, malgré toute l'autorité qui s'attache au nom de Delbruch, son opinion, au point de vue pratique, ne nous paraît devoir être acceptée que sous certaines réserves, d'autant plus qu'on s'expliquerait mal que l'Usine d'Anvers, appliquant un procédé aussi avantageux que l'Amylo n'ait renoncé et qu'actuellement cette usine ne fabrique plus un litre d'alcool par le procédé à l'Amylo.

La seconde autorité scientifique invoquée par

(1) L'opinion de M. Henry Neuburger sur la formation du pétrole a été admise comme officielle par le Congrès International du Pétrole, Paris, 1900.

M. Guillet est celle de Maërcker disant page 249 de *Méthode für Spiritus Industrie* : « Le chiffre 60 litres 5 représente la limite la plus élevée qu'il soit possible d'atteindre ».

Nous pouvons, sur ce point, opposer Maërcker à Maercker lui-même ; on lit en effet sous la signature de Maërcker dans *Handbüch der spiritus Industrie* (Berlin 1894) par 619. « Par 100 k. d'amidon on obtient par un bon travail 63 litres 2 ». Nous nous écartons déjà des 60 litres 5 indiqués par De lbruch ; comme rendement maximum obtenu par les Allemands et des 60,5 des Maërcker, première manière.

Il convient de remarquer aussi que le chiffre 63,2 de Maërcher concerne spécialement les usines allemandes, où les rendements sur l'amidon sont inférieurs à ceux d'autres pays, où l'on paie l'impôt sur l'alcool et non sur la capacité des cuves à fermentation.

En France, en Italie, en Espagne et dans tous les pays où l'impôt est réglé sur la production d'alcool, et non sur le volume du moût de fermentation, 100 k. de maïs sain et sec fournissent de 38 à 39 litres d'alcool dans toutes les usines bien installées et appliquant les meilleurs procédés.

En Allemagne le distillateur reçoit une prime sur la densité des moûts ; plus les moûts contiennent d'alcool dans un même volume de liquide, moins on paie de droits. Dans ces conditions, la distillerie est tenue de faire de grands chargements de grains dans les cuves de fermentation, le rendement par 100 k. d'amidon ne joue pas le moindre rôle, et c'est le rendement par cuve matière le plus important. Malgré cela, dans beaucoup d'usines allemandes on dépasse, la plupart du temps les 60, tout en travaillant avec une charge de 30 à 32 de grain par hectolitre de moûts, chargement que le procédé à l'Amylo ne paraît pas comporter.

M. Guillet déclare qu'il pourrait citer un certain nombre de distilleries fonctionnant par l'acide et donnant 30 litres d'alcool par 100 k. de maïs, qui ont fait monter le procédé à l'Amylo et ont obtenu ainsi 38 et même 39 d'alcool, toujours par 100 k. de maïs. Cela n'a rien d'impossible, mais il serait intéressant de savoir si, au nombre de ces distilleries privilégiées, M. Guillet, compte l'usine modèle de Rouen, actuellement en liquidation judiciaire et une usine en Autriche, qui a travaillé ces deux derniers mois par l'Amylo, et qui accuse un rendement de 34 à 34,5 avec du maïs de qualité secondaire, il est vrai.

Sans nier que le procédé à l'Amylo ne soit très inté-

ressant au point de vue scientifique et qu'il puisse, dans d'excellentes conditions d'installation et de surveillance donner des rendements supérieurs à ceux fournis par des *procédés ordinaires*, nous maintenons que dans la pratique usinière, et même sans tenir compte des cuves manquées, l'Amylo ne produit pas une augmentation de 20 0/0, ni même de 12 0/0 si on compare le rendement Amylo non plus aux *procédés ordinaires*, mais aux *meilleurs procédés*, par exemple aux rendements fournis par le travail dans les moûts stérilisés chimiquement et au moyen des levures acclimatées, qui donne couramment et industriellement 38.

Dans son article sur la distillerie (comptes rendus de l'Exposition, *revue de Chimie Industrielle* de février) M. Guillet avait cité parmi les avantages du procédé à l'Amylo « obtention supérieure de 12 à 20 0/0 sur les meilleurs procédés ». Dans la note additionnelle à cet article (n° de mars, même revue) M. Guillet écrit « le rendement obtenu par l'Amylo dépasse de 12 à 20 0/0 celui des *procédés ordinaires* » Ce qui n'est pas tout à fait la même chose et d'aucuns auraient été moins incités à mettre en question les chiffres donnés par M. Guillet si l'on n'avait pas eu à envisager la comparaison de l'Amylo non avec les *meilleurs procédés*, mais avec les *procédés ordinaires*.

Quand industriellement on parle de rendement théorique, il est sous entendu que l'on tient compte des pertes inévitables au cours d'une fabrication et que le rendement théorique n'est que relatif ; on peut donc considérer, dans l'état actuel de la distillerie de grains les rendements pouvant être obtenus dans les meilleures conditions par l'Amylo, et ceux obtenus couramment, par les procédés perfectionnés, avec les levures acclimatées, comme identiques et se rapprochent, autant que possible du rendement théorique relatif.

En résumant, nous estimons que les *procédés perfectionnés* donnent, comme l'Amylo, 38 de rendement, tandis qu'un bon travail à l'acide donne en moyenne 33 et celui du Malt, par les *procédés ordinaires* 34.

Bien que dans une notice de la société l'« Amylo », imprimée chez Lesigne à Bruxelles sous le n° 493, notice signée par tout le Conseil d'administration, il soit déclaré que « Le prix de revient du procédé à l'Amylo est inférieur de 30 0/0 au prix de revient auquel les distillateurs travaillent actuellement », nous croyons être suffisamment documenté pour dire que l'augmentation de rendement dû à l'Amylo, sur les *procédés ordinaires*, est largement compensée par l'excédent de dépense en charbon qu'il néces-

site, sans compter les frais d'installation, très importante, et la redevance, non moins importante, demandée par hectolitre d'alcool produit, pour le droit de licence du procédé à l'Amylo.

pour D'Aucuns
FERDINAND JEAN.

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

Par M. COFFIGNIER

Dans le même ordre d'idées, mais en employant la vapeur d'eau surchauffée ou l'air chaud, un autre brevet a été pris pour la « Fusion du copal et du succin » (1). La chambre dans laquelle s'opère la fusion est en A ; en b se trouve un cylindre incliné dont les 2 fonds sont en d et e (fig. 6 et fig. 7). Une

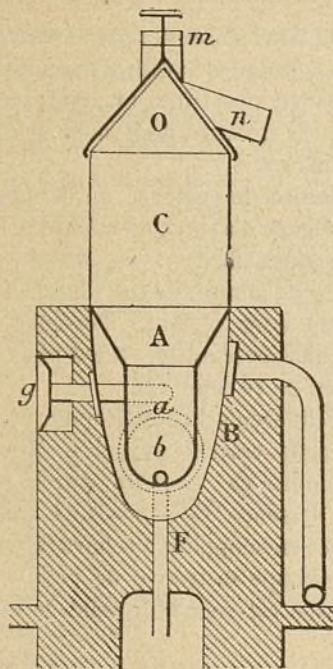


Fig. 6.

dont nous venons de parler : aussi, il est impossible de se prononcer, faute de renseignements, sur la valeur des résultats pratiques obtenus avec de semblables installations.

Quel que soit le procédé employé pour l'incorporation de l'huile et quels que soient les appareils utilisés, quand la dissolution obtenue est parfaite et présente tous les caractères exigés, il ne reste plus, pour terminer le vernis, qu'à ajouter la quantité

(1) Lehmann. Brevet 182722 — 1887,

double enveloppe B, entourant complètement la chambre A, reçoit la vapeur par le tuyau perforé D et l'eau de condensation s'écoule par le tuyau F. La vapeur se rend dans l'appareil à mélange (fig. 7) par le tube E. En c est figuré un obturateur qui ne sert que pour le nettoyage. L'écoulement de la gomme fondue se fait par le conduit i, en manœuvrant un volant h placé à l'intérieur, volant commandant un registre g. La gomme fondue est reçue dans le récipient H. Le chargement de la gomme se fait par les ouvertures m et les produits volatils de la fusion sont évacués par le conduit n (fig. 6).

Dans l'appareil de mélange figuré en II, la vapeur circule dans l'enveloppe J et la dissolution se fait dans le récipient H.

L'industrie des vernis étant, en France, rarement établie sur une grande échelle, il est difficile d'y établir des installations aussi complexes que celles

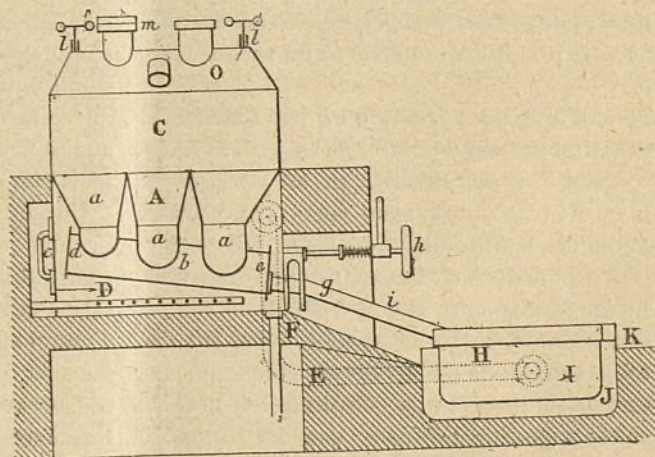


Fig. 7.

d'essence nécessaire pour amener le produit final à la consistance voulue.

Introduction de l'essence.

Quand la dissolution de gomme cuite dans l'huile est amenée à l'homogénéité voulue, on retire le mélange du feu et on ajoute la quantité d'essence de térébenthine nécessaire pour amener au corps désiré le vernis en fabrication.

Cette adjonction doit se faire à une température suffisante pour éviter la louche, mais pas trop élevée,

pour diminuer autant que possible la perte en essence. On place généralement l'essence dans des récipients à bec et on l'introduit dans le mélange très lentement au début, en coupant le jet à l'aide d'une tige métallique. On peut remplacer ces récipients par un petit réservoir à robinet monté sur pied élevé : on règle l'écoulement à l'aide du robinet. Il faut aller très lentement au début car il se forme une mousse abondante qui pourrait produire un débordement. Si cet accident a tendance à se produire on bat la mousse à l'aide d'une spatule pour la faire tomber. Quand la mousse est bien tombée on peut, sans inconvénient, verser l'essence plus rapidement. Pendant cette adjonction la température du mélange baisse : on dit que le vernis *sue*. Quand l'introduction est complètement terminée on remue très énergiquement à l'aide d'une spatule plate pour obtenir un liquide parfaitement homogène. On l'examine de suite sur une plaque de verre ; il doit être parfaitement limpide, ou, selon l'expression consacrée, *nif*. Si le vernis n'était pas *nif* il faudrait immédiatement le rechauffer. Enfin, le vernis terminé peut être ou trop épais (*corsé*) ou trop fluide (*léger*). Quand un vernis est trop épais on ajoute la quantité d'essence nécessaire pour le ramener au corps voulu ; quand il est trop léger, pour éviter une perte en le concentrant par la chaleur, il faut le couper avec un vernis trop corsé.

Il convient d'ailleurs de remarquer que l'habitude de la fabrication permet d'obtenir de suite des vernis au corps désiré : si, par hasard, un lot de gomme donne un vernis trop ou pas assez corsé, le fabricant s'en aperçoit dès les premières fontes et fait varier de suite les proportions d'essence, de sorte que tout le reste de la fabrication se fait sans défaut.

Le vernis terminé est immédiatement versé sur un tamis à toile métallique qui arrête les corps qui ne sont pas en dissolution, corps constitués en grande partie par les impuretés contenues dans les gommés. Il note néanmoins une grande quantité d'impuretés et le vernis a besoin d'en être privé d'une façon absolument complète pour être bon aux usages auxquels on le destine.

Nous avons essayé l'emploi de filtres-presses spéciaux qui nous ont donné de forts bons résultats. Après un seul passage au filtre-presse nous avons obtenu des vernis presque complètement nifs. La filtration se fait bien à chaud, mais quand le vernis est froid elle est longue et difficile.

Il y a déjà fort longtemps (1). on avait proposé,

(1) Hadfield. Brevet 86.041. Année 1869.

pour pouvoir filtrer les vernis, d'ajouter une grande quantité d'essence de térébenthine et de distiller ensuite pour enlever l'excès d'essence.

Malgré l'affirmation de l'auteur sur la qualité supérieure (?) de l'essence ainsi obtenue, nous n'avons pas besoin de signaler combien ce procédé est peu industriel.

Avec un vernis simplement tiède le passage au filtre-presse peut se faire très aisément et l'on a alors l'avantage d'avoir un vernis qui ne laissera dans les réservoirs en tôle galvanisée où on le conserve que fort peu de dépôt.

On recueille le vernis fabriqué dans des réservoirs de forme cylindrique, généralement, et on le laisse se clarifier complètement pendant un temps plus ou moins long, mais qui ne peut jamais être inférieur à plusieurs mois pour les vernis courants et une année pour les vernis fins. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point.

Quand on a fait la fabrication uniquement avec de l'huile de lin crue, il convient, avant d'emmagasiner le vernis, de le rendre siccatif en l'agitant avec un ou plusieurs des corps siccatifs dont nous avons eu déjà l'occasion de parler.

Pendant l'introduction de l'essence, au début principalement, il se dégage d'abondantes fumées blanches d'essence se vaporisant dès son contact avec la solution très chaude de gommés dans l'huile. Il y a de ce fait une perte assez sérieuse d'essence : elle atteint avec de grandes précautions 5 à 6 pour 100, mais elle est souvent de 10 pour 100.

On peut imaginer différents dispositifs pour recueillir une partie de cette essence évaporée. Nous en signalerons un préconisé par l'auteur pour la fabrication des vernis à l'essence (1). Il consiste à l'emploi d'une cloche à double enveloppe et à rebord intérieur. Dans la double enveloppe se trouve de l'eau froide et l'essence condensée est recueillie dans le rebord intérieur.

A l'essence se substitue parfois d'autres dissolvants volatils.

Nous avons indiqué, dans l'étude des dissolvants, toute une série de ces produits. Quand on remplace l'essence, en partie ou en totalité, par un ou plusieurs d'entre eux, il ne faut pas oublier qu'on doit modifier les proportions du dissolvant selon sa nature.

Vernis concentrés.

Le transport des vernis se fait sur un tarif élevé et l'on peut estimer qu'en moyenne on transporte 50

(1) Fournier. Brevet 182.096. Année 1887.

pour 100 d'essence qu'il serait facile d'introduire sur place au moment de l'emploi. C'est donc une économie de 50 pour 100 sur les frais d'emballage. Aussi n'est-il pas surprenant de voir que l'on ait tenté la fabrication et la vente de vernis concentrés (2). La gomme fondue, additionnée d'huile, donne, après cuisson à point et refroidissement, une substance molle, ayant la consistance de la cire ou d'un sirop très épais. Au moment de l'emploi il suffit de chauffer 1 kgr. du produit avec 1 k. 015 d'essence pour obtenir un vernis de fluidité voulue qu'on tamise et laisse déposer.

Bien que ce procédé paraisse simple, il n'a pas eu de succès en France et on peut dire qu'il n'est pas du tout employé. Il n'en est pas de même en Amérique où l'on fabrique et expédie couramment des *tablettes* de vernis. C'est un mélange de gommes solubles, d'huile et de siccatifs, mélange comprimé sous forme de tablettes que l'on concasse et met en dissolution dans l'essence.

Classification et propriétés générales.

Il est assez difficile de donner une classification rigoureuse des vernis gras. D'une façon générale on peut donc faire 2 groupes :

- 1° Vernis pour l'extérieur ;
- 2° — l'intérieur ;

Les premiers s'employant surtout en carrosserie et dans les bâtiments et les seconds uniquement pour les travaux intérieurs du bâtiment.

Mais, comme il existe une différence très notable entre les vernis qu'emploie la carrosserie et ceux qu'utilise le peintre en bâtiment nous croyons préférable de faire la classification suivante :

- 1° Vernis pour la carrosserie ;
- 2° Vernis pour le bâtiment ;
- 3° Vernis industriels ;

et dans cette 3^e classe deux subdivisions :

- a) Vernis à froid ;
- b) Vernis au four ;

Avant d'examiner la nature et les propriétés de ces différents vernis il nous paraît indispensable de voir quelles sont les propriétés générales des vernis et quels sont les défauts généraux qu'ils peuvent présenter.

Les conditions que doivent remplir les différents vernis sont si complexes, les défauts que l'on peut rencontrer dans un produit fabriqué sont si nombreux, qu'il est toujours fort difficile d'arriver à un résultat parfait.

(2) Guillet. Brevet n° 115-658. Année 1876.

Comme nous l'avons déjà dit l'attention du fabricant doit se porter sur le choix des gommes ; mais elle doit se porter aussi sur le choix des huiles : les huiles de lin de Bombay, par exemple, fournissent des vernis inférieurs à ceux que l'on obtient en travaillant avec l'huile de lin de pays. Ces huiles ne doivent entrer en fabrication qu'après un vieillissement de plusieurs mois au moins ; il est également indispensable de laisser vieillir les vernis le plus longtemps possible avant de les mettre en vente. C'est un fait parfaitement connu et admis que l'âge d'un vernis fait toute une série d'expériences qui nous ont montré la différence notable qu'apporte l'âge : tel vernis, qui après 3 mois de fabrication ne donnait que des résultats ordinaires, était, après 6 mois, un vernis de bonne qualité ; et, après une année de conservation, un produit de qualité parfaite. Il ne faut pas oublier non plus que l'âge joue un rôle au point de vue de la coloration, principalement quand la siccativité a été obtenue en employant des produits au manganèse : les vernis roux après fabrication perdent peu à peu leur coloration et, un vernis rougeâtre au début est d'un jaune orangé, après une année de conservation ; l'intensité de la nuance a également beaucoup diminué. Nous avons également pu constater qu'un vernis conservé dans un tube en verre et soumis continuellement à l'action du soleil se décolore dans une proportion énorme, en l'examinant au bout de quelques mois avec le même vernis conservé dans un même tube et dans une pièce peu éclairée.

On a souvent dit que les vernis anglais devaient leur réputation, en grande partie, à leur âge. Là n'est pas la seule raison évidemment car le mode de travail joue un rôle prépondérant ; mais il est certain que les grandes fabriques françaises n'hésitent pas à laisser vieillir leurs huiles et leurs vernis pendant un an ou deux avant d'entrer les uns en fabrication ou de mettre en vente les autres. C'est évidemment là un gros sacrifice d'argent si on songe aux stocks considérables qu'il faut entretenir pour avoir toujours en magasin des vernis correspondant à tous les usages.

Les vernis doivent être conservés dans des magasins où l'on entretient l'hiver une douce température. Ces magasins portent le nom de *réserves*. Les réservoirs portent une série de robinets et l'on commence la vidange du réservoir par le robinet supérieur.

Examinons maintenant les qualités que l'on demande aux vernis et les défauts qu'ils peuvent pré-

senter : *séchage* et *consistance*. Ce sont deux facteurs très variables : certains vernis gras sèchent en 4 heures et même quelquefois moins, d'autres, au contraire demandent 24 heures et même plus. Quant à la consistance, obtenue comme nous l'avons vu avec la quantité nécessaire de dissolvant, elle varie avec l'usage auquel est destiné le vernis. Nous aurons occasion d'examiner ces deux points pour chaque cas particulier.

D'une façon générale la température influe énormément sur la dessiccation. C'est ainsi que les vernis pour le bâtiment séchant normalement en été sont toujours très longs à sécher quand on les emploie l'hiver dans des endroits humides. Dans ces conditions le vernis peut être très bon, mais il mettra pour sécher un temps 2 ou 3 fois plus long que celui qu'il exige normalement. En été, par des chaleurs excessives, les vernis sèchent rapidement, mais sont très longs à *durcir*. En résumé, au point de vue de l'application, il convient de vernir sur des surfaces bien sèches et d'éviter de vernir à l'extérieur par un temps humide.

Il arrive parfois que, dans les conditions les meilleures, certains vernis sèchent trop lentement : c'est un défaut de fabrication.

Pendant le séchage, le dissolvant volatil s'évapore, l'oxygène de l'air agit sur l'huile de lin de sorte que, la dessiccation étant complète, il reste une couche brillante composée de l'inoxine et de gomme.

Il faut que la consistance du vernis soit obtenue avec des proportions normales de dissolvant volatil : un excès de ce dernier donne un vernis qui ne laisse qu'une couche mince, insuffisamment protectrice. Dans ce cas, on dit que le vernis *ne garnit pas*. De plus, le vernis laissant une couche très mince, on obtient un faible brillant, le vernis *s'enfonce, se tasse*. Ce même défaut peut se produire avec de très bons vernis quand on les applique sur une couche antérieure incomplètement séché.

Si la quantité de dissolvant volatil est trop faible, le bel arrondi que l'on obtient au début de l'application ne dure pas : la couche étant nécessairement épaisse, la surface sèche normalement, mais empêche les parties profondes de sécher. Il se produit alors des affaissements en différents points : on dit que le vernis *ride*. Pourtant on peut également constater ce défaut avec des vernis bien fabriqués : par exemple quand l'ouvrier emploie une trop grande quantité de vernis (quand il *empâte trop*) ou quand, pendant le séchage, l'objet vernis subit de brusques et grandes variations de température.

Quand la siccité est obtenue en employant une quantité exagérée de siccatif, on constate, après dessiccation, toute une série de stries du plus désagréable effet.

Coloration. — Deux facteurs interviennent pour modifier la coloration des vernis ; les gommes et l'huile. Quand on emploie de l'huile crue, au lieu d'huile cuite, on obtient toujours un vernis moins coloré.

Pour fabriquer des vernis tout à fait pâles il faut employer des gommes triées avec soin, choisir les morceaux les moins colorés et écarter les plus petites impuretés qui, en se carbonisant pendant la cuisson, pourraient donner une légère coloration. Pendant la fonte et pendant l'introduction de l'huile, il faut veiller soigneusement à la conduite du feu. En observant toutes ces conditions on peut fabriquer des vernis d'huile de lin à peine colorés en jaune paille pouvant parfaitement s'appliquer sur des surfaces blanches.

Il va sans dire que ce résultat ne peut être obtenu qu'avec des matières premières irréprochables.

Pourtant il ne faut pas perdre de vue qu'on peut obtenir des vernis très peu colorés avec des gommes à bas prix relatifs. Pour les vernis très solides, une coloration très faible n'aura de valeur qu'autant qu'elle aura été obtenue en travaillant des gommes très dures.

Nous avons signalé plus haut l'action décolorante très marquée du soleil. Rappelons encore que l'on a également proposé, pour la décoloration des vernis, soit la filtration à chaud sur du noir animal, soit l'emploi de l'oxygène, soit celui de l'ozone. La filtration à chaud sur le noir animal n'a pas donné de résultats pratiques : l'opération est trop longue et trop coûteuse. L'emploi de l'ozone, notamment depuis qu'on le prépare d'une façon industrielle, semble donner des résultats fort intéressants car l'action est double : décoloration et siccativité.

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

Les poisons du lotus

Dans les *Proceedings* de la *Royal Society* de Londres Dunstan et Henry nous parlent des poisons du *lotus arabicus* de l'Égypte. A certaines périodes cette plante est chargée de poisons assez énergiques renfermant entr'autres de l'acide cyanhydrique produit par l'hydrolyse d'un glucoside cristallisé jaune auquel ils ont donné le nom de lotusine. Il se forme-

rait en même temps de la dextrine puis une nouvelle matière colorante jaune, la lotoflavine.

EUG. ACKERMANN.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse Chimique et Purification des Eaux Potables, par P. GUICHARD publié dans l'Encyclopédie des Aide-Mémoire, chez Gautier Villars, 59, quai des Grands Augustins, et chez Masson et Cie, 120, boulevard Saint-Germain.

Ce petit volume résume, en coordonnant avec la plus rationnelle méthode, tout ce qui touche à la question capitale de l'eau. Depuis le développement des remarquables théories pastoriennes, l'attention des hygiénistes et même du grand public a été beaucoup absorbée par ce problème essentiel : avoir toujours à sa disposition une eau potable et en quantité suffisante; car s'il est une vérité universellement admise aujourd'hui, c'est le rôle de l'Aqua Simplex dans la propagation des épidémies. Le langage clair, l'exposé facile et le choix judicieux des procédés préconisés, rendent la lecture du volume de M. Guichard autant intéressante pour l'hydrologue, l'hygiéniste qu'instructif pour le profane, qui grâce au caractère vulgarisateur de l'œuvre, la lira avec fruit.

L'auteur développe successivement les divers problèmes soulevés dans l'économie sociale par l'eau :

Le livre est divisé en quatre parties :

La 1^{re} partie traite de l'eau en général, de ses impuretés, et des caractères qu'elle doit réaliser pour être potable.

La 2^e partie est consacrée à la chimie analytique de l'eau : procédés micrographiques, procédés qualitatifs et quantitatifs et enfin l'écueil de beaucoup d'eaux : les matières organiques contenues.

La 3^e partie est l'examen critique des procédés divers d'épuration :

Le froid, la chaleur, décantation et filtration, traitement chimique.

La 4^e partie résume la question de l'eau au point de vue municipal tant au point de vue alimentaire qu'au point de vue industriel, guidée par la préoccupation primordiale de la salubrité publique et de l'hygiène domestique, question à laquelle se rattache naturellement le problème des eaux d'égout. Tel est le caractère de l'aide mémoire que nous présentons aux lecteurs de la *Revue de Chimie Industrielle* en ajoutant que le programme fort complet que l'auteur s'était tracé, a été rempli complètement et que nous avons lu avec un grand intérêt son œuvre. N. CHERCHEFFSKY.

Méthodes générales d'analyse des graisses et des cires, par M. le docteur MASSIMO TORTELLI (Gonova Libreria Boet).

Le livre de M. A. Tortelli, sur les méthodes générales

d'analyse des graisses et des cires, représente un travail considérable, qui permet d'embrasser les progrès réalisés dans le domaine de la Chimie des corps gras, pendant cette dernière décade.

L'auteur a éliminé de son livre les procédés empiriques ou surannés, qui encombraient la littérature chimique pour exposer, en savant doublé d'un érudit et d'un praticien habile, les méthodes réellement scientifiques, que l'on doit mettre en œuvre pour l'étude approfondie des corps gras.

M. Tortelli ne se borne pas à décrire, dans les plus grands détails, les procédés et les appareils, il s'attache à en faire ressortir les avantages et au besoin les imperfections. Parfaitement documenté sur les travaux publiés dans le monde entier, il signale les découvertes les plus récentes, fait ressortir l'intérêt qui s'y attache et ses suggestions, sur maintes questions, sont de nature à ouvrir la voie à des recherches de la part des savants qui se sont consacrés à l'étude de la chimie des corps gras.

De nombreuses figures, un grand nombre de données numériques bien coordonnées des tableaux des constantes physiques et chimiques, où sont groupées les observations des divers auteurs, des exemples d'applications et de calculs, contribuent à donner à cet ouvrage, à côté de sa grande valeur scientifique, une importance pratique incontestable.

Les premiers chapitres du livre de M. Tortelli sont consacrés aux généralités sur les matières grasses, à la saponification, à des considérations sur la constitution des graisses et des acides gras et à l'examen préliminaire qui comporte : l'échantillonnage, le dosage de l'eau, du non saponifiable, etc.

L'auteur expose ensuite, avec les plus grands détails, tout ce qui a trait à des constantes physiques : viscosité, densité, points de fusion et de congélation, microscopie, pouvoir réfringent, conductibilité électrique, indice de Crismer, réfractométrie, solubilité etc., etc.

Le chapitre consacré à la réfractométrie est des plus développés; à signaler particulièrement dans ce chapitre, l'étude sur la réfraction spécifique et la réfraction moléculaire, basée sur les travaux tous récents de Gladstone et Landolt, montrant que dans les corps composés la réfraction moléculaire est à peu près égale à la somme des réfractions atomiques.

Après avoir exposé tout ce qui concerne les constantes physiques, M. Tortelli étudie avec le même soin les indices chimiques et montre le parti qu'on en peut tirer dans l'étude et l'analyse des corps gras. Les derniers chapitres sont consacrés à des questions plus spéciales, telles que : détermination des poids moléculaires, séparation des divers corps gras, dosage de la glycérine et enfin l'exposé des beaux travaux de M. Duisine sur les cires.

Nous ne saurions trop appeler l'attention du chimiste français sur le savant ouvrage de M. le Dr Tortelli; il faut espérer qu'il sera prochainement complété par des monographies des différents corps gras et qu'une édition

française consacrera le très grand mérite du travail du savant chimiste italien.

FERDINAND JEAN.

BREVETS D'INVENTION

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

305 403 — 15 novembre 1900. — **Rave.** — **Production et applications d'un anti-oxyde dénommé « Métallos ».**

L'anti-oxyde *Metallos* forme sur les métaux une couche mince, indélébile, inoxydable, imperméable. Il empêche sur le fer et la fonte la formation de la rouille, en leur conservant l'aspect métallique. Il rend aux métaux, déjà rouillés, l'aspect du métal neuf et arrête les progrès de la rouille.

Cet enduit a une longue durée : l'air, l'humidité, l'eau (y compris l'eau de mer), les acides, les alcalis, dilués ou gazeux, sont sans action sur le *Metallos*. Il résiste au froid et à la chaleur ; il ne s'effrite et ne s'écaille pas, défaut capital des peintures industrielles appliquées sur métaux.

Pour fabriquer le *Metallos*, on utilise, comme base, les hydrocarbures de fonds résultant de la distillation des matières minérales, végétales ou animales, dans diverses industries. Ces produits sont généralement irréguliers, hétérogènes et complexes. On les soumet à un traitement ayant pour but de séparer toutes les parties volatiles, oxydables, que ces hydrocarbures renferment.

Le traitement consiste à redistiller ces hydrocarbures à une haute température pour les amener à une consistance presque solide, sans carbonisation, de façon qu'ils ne puissent plus se désagréger sous l'influence de l'oxydation.

Pour appliquer l'enduit, on y incorpore, dans des proportions variables, de l'oxyde de zinc, des poudres de bronze et d'étain, d'aluminium et de graphite (carbone).

L'enduit s'applique à l'état liquide : pour le solubiliser on emploie exclusivement des hydrocarbures légers, volatils : essence de térébenthine, naphte, benzine etc.

305 313 — **Société Franz Fritzsche et Cie.** **Procédé pour préparer, au moyen d'acétone, des produits de réaction d'aldéhydes du genre du citral, pouvant être transformés en des produits ayant une odeur de violette.**

On chauffe, dans un autoclave, 60 parties d'acétone, à 165-175° C., pendant environ 5 heures, avec 50 parties de citral, seul ou additionné de 5 parties d'acide acétique, ou additionné de 10 à 50 parties d'acétate de potasse. Les produits de réaction, ainsi obtenus, sont d'abord libérés, par distillation fractionnée, du citral non transformé, et on les fait bouillir avec 10-20 fois la même quantité d'une solution de monosulfate de soude, dans un appareil admettant une émulsion accomplie très énergiquement, et cela aussi longtemps qu'il passe encore des huiles d'une odeur agréable.

Les fractions qui, passent les premières, d'un point d'ébullition bas et d'une odeur désagréable, sont rejetées. Enfin, le produit obtenu est purifié par distillation fractionnée.

L'huile essentielle, produite parla condensation du citral et d'acétone, en chauffant lesdites matières seules ou avec addition d'acides tels que l'acide acétique, ou de sels tels qu'un acétate alcalin qui peut être transformée en une huile sentant la violette, diffère du corps dénommé *pseudo-ionone*, décrit dans le brevet américain n° 556 943 et dans le brevet anglais n° 8 736 (de 1893) en ce sens qu'on ne peut pas le transformer en une huile sentant la violette, nien produit dénommé *ionone* dans les brevets précités, en le chauffant pendant plusieurs heures seulement avec un mélange de parties égales d'eau et de glycérine et un peu d'acide sulfurique.

305 413 — 15 novembre 1900. — **Marius Otto.** — **Produit nouveau obtenu par la dissolution de l'ozone dans le pétrole, et ses applications.**

Ce produit est obtenu par l'action de l'ozone sur le pétrole, qui est capable d'absorber par dissolution une grande quantité d'ozone et de donner ainsi naissance à un produit, que l'on peut appeler « *pétrole-ozone* » et qui est susceptible d'applications industrielles variées.

En particulier, ce produit peut servir comme agent destructeur des parasites des vignes et autres plantes, pour le blanchiment, pour la désinfection des appartements, pour le traitement de certaines maladies de la peau etc.

Il transforme, par oxydation, l'acide arsénieux en acide arsénique et décompose l'iodure de potassium avec mise en liberté d'iode,

La préparation du pétrole ozoné peut se faire très simplement, en faisant passer un courant d'air ozoné ou d'oxygène ozoné dans du pétrole à 15°. L'ozone est presque totalement absorbé par le pétrole. Le pétrole raffiné, bien blanc, prend sous l'influence de l'ozone une teinte jaune très prononcée.

305 286 — 10 novembre 1900. — **Clowes.** — **Perfectionnements apportés à la fabrication et au traitement du cuir.**

Cette invention est relative à la fabrication et au traitement du cuir par un produit tiré de la lie ou levure provenant des brasseries, distilleries ou vinaigreries.

On place de la levure ordinaire, comprimée ou pâteuse, lavée ou non lavée, dans des récipients convenables ; on la soumet à une température convenable, de préférence de 26 à 38° C., pendant un temps suffisant pour amener la levure, comprimée ou pâteuse, à l'état liquide, résultat qui est généralement obtenu au bout de 8 ou 10 jours,

La levure, comprimée ou pâteuse, peut encore être mélangée avec une quantité presque égale d'eau bouillante ; elle peut conserver l'état liquide pendant une période qui varie entre une demi-heure et une heure, ou même davantage.

La levure peut encore être délayée avec de l'eau chaude ou froide, et chauffée jusqu'à 80 ou 100° C. environ, ou bien, quand elle est placée dans des récipients fermés, on la soumet à une pression de 1 à 3 atmosphères et on l'y maintient, à l'état chaud, pendant une demi-heure, une heure au plus.

Le produit, ainsi tiré de la levure, peut alors être filtré, dans le but de débarrasser les cellules de la levure de leurs parois. On traite alors par un alcali convenable, de préférence ses sels de sodium, tels que du carbonate, jusqu'à ce qu'il soit neutre ou légèrement alcalin.

Pour faciliter le transport, ou pour rendre la manipulation plus commode, le produit de la filtration peut être réduit par concentration soit dans le vide, soit dans des bacs ouverts, en un sirop pesant environ 1 kgr. 55 par litre, ou bien il peut être complètement desséché, sur des fours ou par d'autres moyens convenables; mais, de préférence, on l'emploiera à l'état non concentré.

Le produit ainsi obtenu, peut être mélangé avec de l'huile ou de la graisse, dans des proportions qui restent facultatives; il peut servir à la fabrication ou au traitement de différentes sortes de cuirs; on peut encore l'employer sans mélange par le dressage.

Ces produits de fermentation, seuls ou mélangés avec de l'huile ou de la graisse, sont employés dans la fabrication et le traitement du cuir de la même manière et dans des proportions analogues à celles observées dans l'emploi des substances azotées ordinaires telles que le jaune d'œuf, l'albumine etc.; d'autres proportions peuvent cependant être adoptées.

305 447 — 16 novembre 1900. — **Douschan de Vulitch.** — **Appareil pour la production d'un nouveau carbure de calcium dit « Carboylt ».**

Cet appareil est formé d'un récipient quelconque, fermé de tous côtés, pourvu en haut seulement d'une ouverture de forme quelconque par laquelle on introduit et laisse descendre un autre récipient perforé, muni d'un fond qui est articulé par une charnière et qui s'ouvre à l'aide de trois boulons. Le fond du récipient repose sur une base.

Dans le récipient se trouvent deux crochets auxquels sont accrochées des chaînes afin de pouvoir soulever le récipient hors du premier récipient et l'abaisser de nouveau dans celui-ci, à l'aide d'un moule ou d'un autre appareil de levage.

Sur le second récipient, repose au moyen de charnières, un autre récipient conique, muni en haut d'un couvercle qu'on peut ouvrir et fermer.

Le fond de ce récipient se compose de deux trappes qui s'ouvrent vers le bas. Ces trappes sont maintenues fermées à l'aide d'une pièce d'appui et d'une tige de manœuvre ou clé, que l'on peut pousser à travers la pièce d'appui en vue de maintenir fermé le fond du récipient. La tige de manœuvre ou clé porte, à l'une de ses extrémités, une poignée et passe par un presse-étoupes.

Les parois intérieures du récipient sont revêtues de pla-

ques de charbon, afin que les parois en fer ne soient pas attaquées par la masse fondue.

Le fonctionnement de l'appareil est si simple qu'il est inutile d'en donner la description.

305 515 — 16 novembre 1900. — **Richard Kandler.** — **Procédé de préparation d'une poudre intermédiaire inflammable, très efficace pour les inflammations par l'électricité au moyen d'un simple courant d'induction.**

Cette nouvelle poudre intermédiaire se compose de quatre éléments constitutifs: chlorate de potasse, sulfure d'antimoine, ferrocyanure de plomb et graphite de creuset, que l'on pulvérise finement et séparément pour les mélanger ensuite en proportions déterminées.

Le mélange suivant donne d'excellents résultats:

- 5 parties de chlorate de potasse,
- 3 parties de sulfure d'antimoine,
- 2 parties de ferrocyanure de plomb,
- 1 partie de graphite de creuset.

Après avoir pulvérisé le plus finement possible chacun de ces éléments, on les mélange et les pétrit dans un malaxeur en y ajoutant de l'eau afin d'empêcher qu'ils ne s'enflamment d'eux-mêmes par le frottement; après quoi, on les fait sécher sur du carton-pâte, etc.

On fera bien d'ajouter assez d'eau pour obtenir une masse plastique, pas trop humide, qui séchera ensuite plus rapidement.

On pulvérisera la masse séchée, d'un aspect noir-gris, sur des assiettes en bois: elle est alors prête pour l'emploi.

La masse, abandonnée à l'état de repos, ne peut pas se décomposer d'elle-même. Lorsqu'on en fait usage, une petite quantité de cette poudre sera répandue dans une partie interrompue du conducteur alimenté par le courant d'un appareil d'induction et, dès que le circuit est fermé, la poudre s'enflamme et produit alors l'inflammation, soit des charges employées pour faire sauter, soit de la poudre fulminante pour photographie etc.

On peut évidemment faire beaucoup d'interruptions et chacune d'elles pourra produire une inflammation à la condition d'y répandre de nouvelle poudre.

Cette poudre peut être manipulée sans danger et subir de fortes secousses mécaniques.

305 471 — 17 novembre 1900. — **Purgotti.** — **Procédé de fabrication de pâtes d'allumettes de toutes sortes s'allumant sur toutes les surfaces.**

Les meilleures solutions métalliques sont celles de cuivre, cobalt et nickel. Dans la pratique, on donnera la préférence à la solution de sulfate de cuivre, comme la plus économique. Pour le traitement d'un kilogramme de phosphore amorphe, il faut un kilogramme de sulfate de cuivre dissous dans deux litres et demi d'eau et deux heures d'ébullition. Après cela, on lave le phosphore à grande eau ou jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de réaction acide. On obtient par ce procédé une poudre luisante, de couleur

plombée et inaltérable, non hygroscopique et non vénéneuse parce que les petites traces de phosphore blanc, qui peuvent par hasard être restées dans la masse du phosphore amorphe, viennent s'éliminer complètement.

Le phosphore, ainsi préparé, pourra être employé à l'état humide, ce qui fera éviter la perte de temps nécessaire pour la dessiccation.

Dans ce cas, on devra prendre garde de conserver la masse humide sous une couche d'eau, parce que, à l'état humide, le phosphore ainsi préparé pourrait s'altérer sous l'action des agents atmosphériques.

La complète innocuité de ce produit a été confirmée par des expériences exécutées sur des chiens.

A titre d'exemples, voici quelques formules de composition de pâtes d'allumettes avec le phosphore amorphe modifié, qui ont la plus grande résistance à l'humidité et aux variations atmosphériques :

Phosphore amorphe modifié.....	400
Chromate de baryum.....	120
Soufre.....	30
Verre pulvérisé.....	120
Chlorate de potassium.....	135
Colle de Vienne.....	50
Gélatine.....	20
Eau (environ).....	250

Phosphore amorphe modifié.....	40
Chromate de baryum.....	90
Verre pulvérisé.....	120
Chlorate de potassium.....	200
Soufre.....	30
Gélatine.....	20
Eau (environ).....	150

Phosphore amorphe modifié.....	400
Chromate de baryum.....	120
Verre pulvérisé.....	120
Chlorate de potassium.....	150
Gélatine.....	40
Eau (environ).....	250

Phosphore amorphe modifié.....	50
Blanc de zinc.....	120
Soufre.....	30
Verre pulvérisé.....	120
Chlorate de potassium.....	240
Gélatine.....	40
Colle de Vienne.....	10
Eau (environ).....	250

Phosphore amorphe modifié.....	50
Soufre.....	120
Verre pulvérisé.....	120
Chlorate de potassium.....	240
Gélatine.....	40
Eau (environ).....	250

Le phosphore modifié peut s'associer à de nombreuses

substances, par exemple le bioxyde de manganèse, le sulfure d'antimoine, l'ocre rouge etc.

305 463 — 17 novembre 1900. — C^{ie} française de la soie Parisienne. — Procédé pour la fabrication des fils de cellulose ayant un aspect soyeux.

On peut filer les dissolutions de cellulose dans des solutions ammoniacales de certains sels de cuivre, à la condition que la teneur en cellulose solide de la dissolution de cellulose soit suffisamment forte.

Les solutions, qui conviennent le mieux pour dissoudre la cellulose en présence du froid, sont les solutions saturées de carbonate de cuivre dans un liquide ammoniacal aqueux, à environ 16 ou 18 pour cent ; car, celles-ci, renferment plus de carbonate de cuivre que celles qui sont préparées à des températures plus élevées.

Ces solutions sont bien moins sujettes à s'altérer que les dissolutions de cellulose dans le cuivre ammoniacal, attendu que les sels, tels que les carbonates de cuivre, n'exercent aucune action oxydante. Or, même pendant une longue conservation, ni l'ammoniaque ne s'oxyde pour former de l'acide nitrique, ni la cellulose ne s'oxyde pour former de l'oxy-cellulose.

Comme cellulose, on peut employer le coton dégraissé et blanchi ; il est avantageux, pour obtenir des solutions à forte teneur de cellulose, d'employer de la cellulose ayant été préalablement traitée d'après les méthodes connues de désagrégation.

Le traitement des solutions pour les transformer en fils s'opère de la manière connue, en faisant, passer la solution par des filières capillaires, dans des acides dilués, puis en enroulant le fil de cellulose, débarrassé de son dissolvant sur des bobines.

Les fils préparés se comportent comme la cellulose pure ; les matières colorantes substantives les colorent directement. Les matières colorantes basiques ne les teignent en nuance solide que lorsque les fils ont été préalablement mordancés avec le tanin ou le tartre.

305 696 — 24 novembre 1900. — Société anonyme des produits Fried. Bayer et C^{ie}. — Procédé pour la production des anhydrides des acides organiques.

Les anhydrides des acides organiques peuvent être préparés par l'action des chlorures d'acides organiques ou anorganiques correspondants.

Ainsi, par exemple, on prépare l'anhydride acétique par l'action du chlorure d'acétyle = CH_3COCl , de l'oxychlorure de phosphore = POCl_3 , du chlorure de sulfuryle = SO_2Cl_2 sur le sel de soude de l'acide acétique.

On peut traiter les sels de ces acides par le chlore en présence de l'anhydride sulfureux. A l'aide de ce procédé, les acides organiques peuvent être transformés en leurs anhydrides, d'une manière très économique.

Exemple. — On dirige un courant de 71 parties de chlore simultanément avec un courant de 64 parties d'anhydride sulfureux sur 328 parties d'acétate de soude

anhydre qui se trouvent dans un vase clos, muni d'un agitateur.

Il est avantageux de refroidir le vase de façon que la température, à l'intérieur du vase, ne dépasse pas 20° environ et que l'anhydride sulfureux soit toujours présent en excès. Les gaz introduits sont absorbés immédiatement en formant de l'anhydride acétique. La réaction terminée, on sépare l'anhydride acétique du mélange par distillation dans le vide. L'anhydride acétique, ainsi préparé, peut être purifié par une seconde distillation.

Le procédé est exécuté d'une manière analogue lorsqu'on emploie d'autres sels de l'acide acétique ou des sels des autres acides organiques.

305 790 — 28 novembre 1900. — Picot. — Procédé de fabrication de l'acide carbonique et de l'oxygène chimiquement purs.

L'acide carbonique impur, obtenu d'une manière quelconque, est amené dans un récipient laveur dans lequel les gaz, solubles dans l'eau, se trouvent retenus.

L'acide carbonique, ainsi purifié en grande partie, est mis en contact avec une lessive alcaline de carbonate de soude ou de potasse. On obtient ainsi un bicarbonate alcalin.

Ce bicarbonate est décomposé par électrolyse; on obtient ainsi au pôle positif de l'oxygène et de l'acide carbonique; au pôle négatif, de l'acide alcalin et de l'hydrogène.

Le mélange d'acide carbonique et d'oxygène est envoyé à un compresseur convenable pour opérer la liquéfaction de l'acide carbonique. Le mélange d'oxygène et d'acide carbonique étant soumis à une pression suffisante pour liquéfier ce dernier, on obtient dans le condenseur de l'appareil deux couches parfaitement séparées par différence de densité: l'une d'acide carbonique liquide et solide à certains moments par suite de la détente; l'autre d'oxygène fortement comprimé.

Par des robinets convenablement disposés, on peut soustraire, d'une part, l'acide carbonique liquide, et, d'autre part, le gaz oxygène.

Ce dernier pourra être purifié ultérieurement par un passage sur une lessive alcaline que l'on retournera aux lessives bicarbonatées.

305 635. — 22 novembre 1900. — Managnan-Effendi. — Procédé de conservation et de durcissement du bois.

Ce procédé consiste essentiellement dans l'imprégnation des bois par de la bétuline, et dans la fixation de ce produit, à l'intérieur de la masse ligneuse, par l'action combinée de l'acide pectique et d'un carbonate alcalin.

La bétuline est un produit végétal, appelé aussi résine des bouleaux, dont la consistance est pâteuse; on l'emploie à l'état de dissolution fluide afin de la faire pénétrer dans les cellules du bois.

Pour opérer cette dissolution, on prend préférablement la létuline à l'état brut, et un dissolvant convenable, d'un prix peu élevé.

L'imprégnation du bois est obtenue en immergeant entièrement ce dernier, pendant 12 heures environ, dans la dissolution fluide de bétuline, à une température de 14 à 16 degrés centigrades environ.

Au sortir de ce bain, le bois est transporté dans un autre bain, composé d'une dissolution d'acide pectique pesant environ 40 à 45° à l'aréomètre Baumé, et d'une certaine quantité d'un carbonate alcalin, par exemple de carbonate du commerce, de carbonate de potasse etc... On emploie un poids de carbonate égal aux $\frac{30}{100}$ environ du poids de la dissolution d'acide pectique.

Le bois reste immergé dans ce bain pendant 12 heures. Au bout de ce temps, le bois est retiré et mis à égoutter, pendant le temps nécessaire, huit à quinze jours, plus ou moins.

Le second bain a pour effet de fixer, d'une façon absolue, à l'intérieur de la masse du bois, la bétuline introduite par le premier bain.

Ce traitement pourrait suffire, à la rigueur, pour la conservation du bois, pendant une longue durée.

Mais pour augmenter notablement cette durée et donner aux bois des propriétés particulières de compacité, de densité, de dureté et d'élasticité, il est mieux de soumettre les pièces de bois, traitées comme il vient d'être dit, à une forte pression, atteignant par exemple 20 kilogrammes et plus par centimètre carré, à l'aide d'appareils disposés à cet effet.

305 909. — 3 décembre 1900. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production d'acide phénylglycine-o-carboxyle.

On peut éviter les inconvénients inhérents à tous les procédés actuellement en usage en faisant réagir molécule à molécule les acides anthranilique et chloracétique, sous forme de leurs sels neutres, ou à l'état d'acides libres, mais en présence d'une quantité suffisante de base pour les neutraliser.

La réaction s'effectue intégralement, déjà à une température modérée, ce qui permet d'éviter la décomposition de l'acide phénylglycine-o-carboxyle. D'autre part, l'acide chlorhydrique, qui se dégage pendant cette réaction, donne naissance au sel acide correspondant de l'acide phénylglycine-o-carboxyle, qui est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau tiède et se sépare ainsi presque complètement. Ainsi éliminé, il ne peut plus former une nouvelle quantité d'acide anthranilodiacétique.

Il est bon de ne faire réagir les solutions aqueuses, neutres et pas trop étendues d'antranilate et de chloracétate alcalin, qu'à la température ambiante ou tout au plus à une douce chaleur. Tandis que, dans le premier cas, la réaction ne s'effectue que lentement à 40°, elle débute rapidement, puis se ralentit peu à peu. Le sel acide de l'acide phénylglycine-o-carboxyle ne tarde pas à se déposer, pendant que la liqueur mère retient des quantités équimoléculaires d'antranilate et de chloracétate alcalins, à côté du chlo-

ture alcalin qui s'est formé. Au bout de quelque temps, on peut essorer le sel acide de l'acide phénylglycine-o-carboxyle, puis retirer de la liqueur filtrée de nouvelles quantités de ce sel, en la laissant reposer, ou bien en la chauffant, ou enfin en l'additionnant de nouvelles quantités d'antranilate et de chloracétate alcalins. On peut remplacer, dans ce procédé, les sels alcalins par les sels alcalino-terreux de potassium, de sodium et d'ammonium.

305995. — 4 décembre 1900. — **Carl Reim.** — **Procédé pour la production d'un silicate alcalin sec et facilement soluble dans l'eau à l'aide de silicates alcalins.**

On obtient un silicate alcalin sec, de consistance solide et facilement soluble dans l'eau, sans qu'on ait à recourir à des moyens spéciaux, en débarrassant la solution de silicate alcalin purifiée et prête à l'usage, que l'on trouve dans le commerce, autant que possible de l'eau qu'elle contient. Cette opération s'effectue par évaporation et cela de telle façon que la solution de silicate alcalin, ou verre soluble du commerce, purifiée et prête à l'usage, est divisée en gouttes, jets ou couches minces de liquide; après quoi, on soumet ces gouttes, jets ou couches minces à un procédé d'évaporation que l'on continue seulement jusqu'à ce que les parties divisées, dont il s'agit, soient transformées en corps solides possédant l'aspect de grains, de fils et de feuilles.

On amène, par exemple, la solution s'écoulant d'un réservoir, pourvu d'un orifice en forme de crible ou de gouttière, sur la partie extérieure d'un cylindre ou rouleau horizontal tournant d'une façon continue autour de son axe, ce cylindre, ou rouleau, étant chauffé de telle façon que, pendant chaque révolution de celui-ci, la quantité de solution, que reçoit le cylindre, passe de l'état liquide à l'état solide. Afin que l'action de la chaleur s'arrête lorsque la solution est passée à l'état solide, on fait reposer sur le cylindre un racloir ou grattoir qui enlève de celui-ci les particules de silicate alcalin adhérentes à la partie extérieure du cylindre et présentant une consistance solide, sous l'effet de l'évaporation.

Le cylindre peut également plonger dans un récipient ou dans une cuve, de façon à s'emparer, c'est-à-dire à se recouvrir d'une certaine quantité de solution de silicate alcalin, en forme de couche mince.

Un racloir, ou grattoir, disposé d'une façon appropriée, enlève la couche devenue sèche avant que le cylindre ait exécuté une seconde révolution et ait puisé une nouvelle couche de solution hors du récipient ou de la cuve contenant le silicate alcalin à l'état de solution.

Les deux genres de division de la solution de silicate alcalin peuvent au besoin être employées ensemble et combinées dans un seul et même appareil.

Les racloirs ou grattoirs conduisent le silicate alcalin, de consistance solide, dans des réservoirs collecteurs, hors desquels il passe dans des moulins appropriés, de façon que l'on obtient un produit final d'une consistance uniforme et d'une texture à gros grain ou à grain fin, ou en-

core présentant l'aspect de la farine. Comme, à l'effet d'obtenir ce produit, des parties égales de solution ont été traitées aux mêmes températures, et toujours pendant des temps égaux, on obtient un corps uniformément hygroscopique, de sorte qu'il est facilement soluble.

305831. — 29 novembre 1900. — **Société Badische Anilin et Soda Fabrik.** — **Production de colorants de la série de l'anthracène.**

Par l'action d'halogènes, les substitués amidés de l'antraquinone et de ses dérivés, les produits qui en résultent par substitution au groupe amido, ainsi que les acides sulfoniques de tous ces corps, se transforment en produits halogènes bien caractérisés, capables de se condenser avec des amines aromatiques.

Si l'on traite ces dérivés halogènes par l'ammoniaque ou par des agents qui en dégagent, on obtient à peu près les mêmes réactions qu'avec les amines aromatiques. Il en résulte des matières colorantes qui, soit telles, soit après sulfonation, fournissent des teintes d'une solidité extraordinaire.

La préparation des produits halogènes s'effectue en général de façon à traiter par des halogènes ou par des mélanges qui en dégagent, les anthraquinones monamidés, diamidés ou alphyliamidés, respectivement leurs acides sulfoniques, soit en solution, soit en suspension, soit à l'état sec.

Le caractère des produits formés dépend essentiellement de la quantité d'halogène employée et des conditions de la réaction; ainsi, les résultats sont différents suivant l'emploi ou non de dissolvants ou d'agents de dilution, suivant le degré de dilution et la température etc.

La transformation des dérivés halogènes en colorants nouveaux s'effectue généralement par l'action d'ammoniaque ou d'agents qui en dégagent, utilement par l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, sous pression.

Voici un exemple pris entre tous:

Exemple. — Suspendre dans 20 litres d'eau, 1 k. d'acide anilido-antraquinone-monosulfonique brut ($\alpha + \beta$); additionner la suspension, à la température ordinaire, de 1,2 k. de brome et bien agiter pendant 12 heures.

Ajouter du sel marin ou une solution de chlorure potassique, puis filtrer le dérivé bromé formé.

Chauffer dans l'autoclave à 200°, pendant à peu près 6 heures: 1 k. de l'acide bromanilidoantraquinone-monosulfonique avec 3 k. d'ammoniaque aqueuse à 20 pour cent.

Après refroidissement, précipiter par le sel marin, filtrer le colorant, puiser et employer soit sous forme de pâte, soit, après dessiccation, sous forme de poudre.

Le colorant teint la laine chromée en nuance bleu-gris à noir bleu. Il se dissout, aisément, dans l'eau en violet brun, dans l'acide sulfurique concentré, en brun. La soude caustique et le carbonate ne changent pas la teinte de la solution aqueuse.

Les matières colorantes, préparées au moyen des dérivés isolés, α , respectivement β , possèdent des qualités tout à fait semblables.

305 842. — 3 décembre 1900. — Jean de Bonneval. —
Le laveur à l'amiante phonolithe

Le laveur à l'amiante phonolithe a la propriété de laver et de nettoyer avec n'importe quelles qualités d'eau saumâtres, siliceuses, salées comme l'eau de mer, etc...

Il donne une écume blanche plus pénétrante que les meilleurs savons employés pour les usages domestiques.

Par le bon marché de ce produit, par la simplicité de sa fabrication et par ses propriétés détersives, rapides sans activer l'usure du linge, il peut être considéré comme un produit digne d'occuper un rang parmi les choses les plus utiles.

Pour préparer le laveur à l'amiante phonolithe, on peut se servir d'un récipient de n'importe quelle capacité, suivant la quantité de produit que l'on désire obtenir.

On peut se servir indifféremment de récipients en cuivre, fonte ou fer, chauffés à la vapeur ou à feu nu.

Après avoir versé dans le récipient cent litres d'eau douce, on y ajoute 20 kg. de saponaire fraîche ou sèche.

On porte ce premier mélange à l'ébullition; elle doit durer sans arrêt, pendant 20 minutes, afin que la saponaire rende ses principes saponinés et détersifs à l'eau qui la baigne.

On enlève, ensuite, à l'aide d'une grande passoire en métal ou en osier, les résidus ligneux laissés dans la chaudière.

On verse dans cette première lessive saponifère, déjà devenue détersive, 10 kg. de soude caustique afin d'obtenir une lessive à 16° de densité; après ce mélange, on continue l'ébullition pendant 5 minutes. L'ébullition continuant toujours, on verse lentement 30 kg. d'huile de coco en ayant soin d'agiter toute la masse avec une spatule en bois.

Après 30 minutes de cuisson à feu modéré, on verse 15 kg. d'amiante phonolithe, préalablement réduite en poudre impalpable; on continue l'ébullition et l'agitation afin que ce produit hydrophile rende son acide calcique, magnésique et alumineux pour enrichir encore les premières lessives, augmenter la cohésion et saturer, à son tour, les premières lessives saponifères.

La masse entière est donc un aggloméré, riche en alcalis détersifs, auquel l'inventeur a donné le nom de « *Laveur à l'amiante phonolithe* ».

La cuisson du produit doit durer jusqu'à ce que toute la masse soit devenue sirupeuse et capable de se solidifier lorsqu'on la verse sur une assiette.

Avant refroidissement, on peut l'introduire dans des moules, de la forme voulue, où elle prend la forme qu'elle doit conserver pour tous les usages auxquels elle est applicable.

305 298. — 7 novembre 1900. — Hommel. — Composition imperméabilisante, ignifuge et imputrescible.

305 309. — 15 novembre 1900. — Raben. — Nouveau système de récipient pour le chlorure d'éthyle.

279 438. — 12 novembre 1900. — Société saline Schweizerhalle von Glenck Kornmann et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris, le 4 juillet 1898, pour procédé d'épuration des eaux salines.

295 847. — 5 novembre. — Danzer. — Certificat d'addition au brevet pris, le 3 janvier 1900, pour 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.

305 258. — 9 novembre 1900. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de produits de condensation des dinitronaphtalines 1.8 et 1.5 et de matières colorantes qui en dérivent.

292 271. — 12 novembre 1900. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Certificat d'addition au brevet pris, le 4 septembre 1899, pour production de dérivés halogénés de la série 1.4 diamidoantraquinone et de matières colorantes qui en dérivent.

305 229. — 8 novembre 1900. — Druelle. — Traitement perfectionné des égouts en sucrerie.

305 382. — 12 novembre 1900. — Lazoa-Herrera. — Nouveau traitement du sucre en vue d'indiquer l'origine de sa fabrication.

305 416. — 15 novembre 1900. — Société Brauerei Oswald Berliner. — Procédé et dispositifs pour pasteuriser la bière dans les récipients de transport.

282 433. — 14 novembre 1900. — Barbet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 26 octobre 1898, pour perfectionnements dans les procédés et appareils de fabrication des eaux-de-vie fines.

294 060. — 6 novembre 1900. — Guillaume. — Certificat d'addition au brevet pris, le 7 novembre 1899, pour un procédé de distillation-rectification directe et de rectification continue des alcools.

296 750. — 14 novembre 1900. — Barbet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 1^{er} février 1900, pour perfectionnements aux appareils de rectification continue des alcools.

305 393. — 15 novembre 1900. — Iché. — Appareil dit : coupe-lanières destiné à découper les bandes, de largeur régulière, en cuir ou autre matière.

305 481. — 17 novembre 1900. — Zühl. — Procédé pour fabrication de produits similaires au celluloid.

305 491. — 17 novembre 1900. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication des matières colorantes à mordant, de nuance jaune-orange à rouge.

305 494. — 17 novembre 1900. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour obtenir, à l'état pur, le colorant soufré dérivant de la para-dialcoylamido-para-oxydiphénylamine, ainsi que de son leuco-composé.

298 075. — 10 novembre 1900. — Société pour l'industrie chimique à Bâle. — Certificat d'addition au brevet pris, le 12 mars 1900, pour production de dérivés soufrés des indophénols, à l'état pur.

303 043. — 14 novembre 1900. — Lecellier. — Certificat d'addition au brevet pris, le 14 août 1900, pour système de caisse à poudre à fermeture métallique.

305 510. — 19 novembre 1900. — Seeber. Vaseline-borax comme succédané pour savon.

- 305 513. — 19 novembre 1900. — Tschiffeli. — Appareil pour l'extraction des huiles des graines et fruits oléagineux.
- 305 555. — 20 novembre 1900. — Valès et Bastien. — Mode d'injection des traverses de chemin de fer par un liquide antiseptique quelconque, indiquant automatiquement et dosant exactement la quantité de liquide que doit absorber chaque traverse proportionnellement à son volume.
- 305 448. — 16 novembre 1900. — Soussial. — Procédé et machine destinés à la teinture des peaux.
- 305 645. — 22 novembre 1900. — Moison et la Société Fiévet et Cie. — Procédé de conservation de l'eau oxygénée.
- 305 781. — 28 novembre 1900. — Kessler. — Appareil de concentration de l'acide sulfurique.
- 305 648. — 22 novembre 1900. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de nuances solides.
- 305 784. — 27 novembre 1906. — Lumière frères. — Nouveau genre de couleurs.
- 305 800. — 28 novembre 1900. — Société anonyme des produits Fred Bayer et Cie. — Procédé pour la production de produits substitués des colorants soufrés.
- 305 616. — 22 novembre 1900. — Sachers et Jensen. — Procédé pour traitement des masses sucrées.
- 305 649. — 27 novembre 1900. — Denis. — Appareil à hélice destiné à mélanger méthodiquement et automatiquement les sucres ou autres matières contenues dans différentes caisses, avec un système de distributeurs rotatifs.
- 305 678. — 23 novembre 1900. — Société des raffineries et sucreries Say. — Perfectionnements dans la fabrication du sucre.
- 305 701. — 24 novembre 1900. — Perrin. — Appareil pour l'extraction des jus de betteraves avant leur entrée dans l'appareil d'évaporation.
- 305 632. — 22 novembre 1900. — Sjöe et Törnell. — Agent de nettoyage destiné à l'industrie de la fermentation.
- 305 631. — 22 novembre 1900. — Société Anton et Alfred Lehmann Aktiengesellschaft. — Procédé de traitement des peaux pour obtenir une imitation de la fourrure de Perse ou de Crimée.
- 305 710. — 24 novembre 1900. — Westaway. — Appareils pour comprimer la pâte de cuir.
- 305 777. — 5 novembre 1900. — Société Valentiner et Schwarz. — Procédé pour l'apprêtage des cuirs et des peaux.
- 305 881. — 1^{er} décembre 1900. — Gasquet. — Perfectionnements à la filtration des liquides.
- 305 932. — 7 décembre 1900. — Garrigou. — Appareil à distiller et à concentrer dans le vide les liquides attaquant les métaux et conservant toutes les vapeurs émises par ces liquides.
- 305 977. — 4 décembre 1900. — Noble et Merry. — Procédé électrolytique et appareil pour obtenir du chlore, de l'alcali, du savon ou autres articles.
- 305 926. — 3 décembre 1900. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de l'indigo.
- 305 967. — 4 décembre 1900. — Société Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production d'un colorant sulfuré pour le coton.
- 305 968. — 4 décembre 1900. — Société Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production d'un colorant sulfuré pour le coton.
- 243 315. — 29 novembre 1900. — Certificat d'addition au brevet pris, le 3 décembre 1894, pour procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'antraquinone.
- 305 890. — 1^{er} décembre 1900. — Leclère. — Nouveau corps gras obtenu par solidification des huiles et ses diverses applications.
- 305 914. — 19 novembre 1900. — Bayle. — Décanteur d'huile méthodique et automatique, système Bayle.
- 305 868. — 5 décembre 1900. — De Prades. — Le « Résinhydromètre », appareil destiné à faire connaître la quantité d'eau contenue dans la gomme ou résine brute.
- 305 896. — 3 décembre 1900. — Milgreder. — Eau des trois couleurs nettoyant instantanément les meubles, vernis, cuivres et tous métaux.
- 305 838. — 29 novembre 1900. — Lafeuille. — Appareil de moulage et de turbinage pour la fabrication du sucre cristallisé en pains ou blocs de toutes formes et de toutes dimensions.
- 305 855. — 30 novembre 1900. — Hilliard. — Perfectionnements aux appareils pour pomper l'air et les gaz.
- 305 853. — 30 novembre 1900. — Krause et Beddies. — Procédé pour l'imprégnation des bois et des matières fibreuses, d'origine végétale.
- 305 931. — 6 décembre 1900. — Renoy. — Antoclave alambic pour la distillation de tous produits.
- 305 880. — 1^{er} décembre 1900. — Rosenthal. — Machine à déburrer les peaux.
- 305 925. — 3 décembre 1900. — Fortier-Beaulieu. — Fabrication de peaux de veau noircies sur chair et sur fleur.
- 305 955. — 4 décembre 1900. — Brandt. — Procédé de tannage rapide.

AVIS

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

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

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