

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 139.

TOME XII.

JUILLET 1901

LE MINIMUM ET LA CÉRUSE

LEURS FALSIFICATIONS

par M. H. PELLET

Le minium et ses falsifications

Depuis longtemps on a signalé la falsification du minium. Dans plusieurs ouvrages on trouve en effet que cette substance peut être falsifiée à l'aide de diverses matières telles que, le peroxyde de fer, de la poudre de brique, du carbonate de chaux, du sulfate de chaux, du sulfate de baryte et du sable.

Ces falsifications ont eu lieu certainement mais alors il ne s'agissait que d'une addition relativement faible, de ces produits étrangers.

On comprend pourquoi. Il est difficile d'introduire avec du minium une grande proportion de sable, de sulfate de chaux, de sulfate de baryte ou de carbonate de chaux même et cela pour diverses raisons.

D'abord toutes ces matières servant à la falsification du minium sont blanches et par conséquent leur addition au minium en quantité importante diminue notablement la coloration caractéristique du produit.

En outre la densité de ces substances étrangères étant bien inférieure à celle du minium, le mélange possède une densité qui s'affaiblit en raison de la proportion de matière étrangère ajoutée. Cela

influence de suite le volume occupé par un poids déterminé de la marchandise et il suffit d'un peu d'attention de la part de l'acheteur pour s'apercevoir de la fraude.

D'après un certain nombre d'expériences faites sur divers miniums du commerce, nous croyons que la falsification s'est limitée à l'emploi d'un seul produit le *sulfate de baryte*, précisément parce que ce corps est le plus dense de tous et il est appelé en effet, le spath pesant.

Mais précisément les fabricants peu scrupuleux ayant constaté que l'addition de cette substance affaiblissait la coloration du minium falsifié ce qui pouvait attirer l'attention des acheteurs, ils ont ajouté au mélange une substance colorante ressemblant beaucoup à la coloration du minium. A tel point que pour un œil peu exercé et même exercé on s'y trompe à première vue.

Et alors on trouve dans le commerce des miniums qui renferment :

Oxyde de plomb.	42.12
Sulfate de baryte.	55.29
Sulfate de chaux.	0.56
Matière colorante.	1.81
Eau	0.22
	100.00

Nous avons eu l'occasion d'analyser un autre minium qui renfermait :

Sulfate de baryte.	71.30
Oxyde de plomb	26.94
Eau et matières colorantes	1.76
	<hr/>
	100.00

Enfin la falsification ne s'est pas arrêtée en si beau chemin et nous avons fini par trouver un *minium* absolument exempt de plomb, et renfermant :

Sulfate de baryte.	96.85
Matière colorante.	1.15
Matières diverses (impureté du sulfate de baryte)	1.75
Eau.	0.25
	<hr/>
	100.00

Ce produit n'a aucune des propriétés du minium vrai. Ce faux minium est cependant vendu surtout à l'étranger pour ainsi dire au même prix que le vrai minium. Quelquefois pour traiter une affaire on consent à une légère réduction car si elle était trop importante l'acheteur pourrait avoir des doutes sur la qualité commerciale du produit offert.

Il y a donc une véritable tromperie sur la qualité de la marchandise vendue et cela peu avoir de graves inconvénients.

D'abord le produit falsifié ne possède nullement les qualités industrielles du produit pur.

Nous n'avons pas à rappeler ici les emplois multiples du minium.

Occupons-nous seulement des deux principaux.

L'enduit de tout ce qui est fer et la préparation des joints.

Il est bien évident que si, au lieu d'un minium pur on utilise un produit frelaté la peinture au minium n'aura pas les qualités requises et ces qualités seront nulles si on a employé un *faux minium* sans plomb, Il s'en suit que des constructions métalliques peuvent se détériorer très rapidement parce que le fer au lieu d'avoir été recouvert de vrai minium aura reçu une couche de faux minium ou de minium falsifié.

De plus le faux minium ou le minium altéré ne couvre pas aussi bien que le minium vrai. On a plus de peine à donner les couches voulues et il faut employer plus de matière. On n'a donc de ce côté aucun bénéfice pas plus que du côté du prix d'achat.

Pour la préparation des joints le faux minium ou le minium frelaté donne lieu à des difficultés parfois très considérables. On ne parvient pas à faire des joints tenant quelques jours ou résistant à la moindre pression.

Le mastic de minium faux ou falsifié s'étale mal, et on a beaucoup plus de peine pour faire le travail exigé qu'en utilisant du bon minium.

A force de patience et de matière on parvient néanmoins à terminer les joints nécessaires et ce tant bien que mal, mais après quelques jours de marche d'une usine, on est obligé de refaire d'abord quelques joints, puis d'autres et après peu de temps on les a ainsi tous renouvelés.

Encore l'industriel doit s'estimer heureux si cela n'a occasionné aucun accident.

Souvent aussi l'industriel qui ne s'est pas rendu compte de la qualité de la matière est loin de soupçonner que les fuites sont dues au minium. Il suppose tout excepté la vraie cause.

Il paraît cependant qu'il est admis dans les usages commerciaux que le minium est livré à différents degrés de pureté.

Il y a d'abord le minium garanti pur, qui ne contient pas de substances étrangères, puis alors des miniums n° 2, n° 3 etc. et qui contiennent des substances étrangères, généralement du sulfate de baryte,

Il est admis que ces matières ont un prix légèrement inférieur à celui du minium pur et variable avec la qualité mais l'acheteur et l'industriel ne supposent pas en général qu'il s'agit d'une falsification véritable, mais il croit que c'est toujours du vrai minium mais de qualité différente.

Il est bien évident qu'on peut vendre un produit pur comme de la farine ayant des qualités très différentes et de prix variables sans qu'il y ait falsification.

L'acheteur est donc trompé. Pour qu'il ne le soit pas il faudrait qu'on inscrive sur les tonneaux d'emballage, minium qualité n° 1 ou n° 2, avec 25 ou 50 0/0 de sulfate de baryte. On serait fixé, car si au contraire l'acheteur connaît la manière de modifier la qualité de la marchandise il n'a plus le droit de se plaindre. Quoi qu'il en soit il est facile de reconnaître le minium falsifié.

D'abord il suffit de comparer le volume des emballages de minium pur garanti avec ceux qui renferment le minium falsifié ou faux. On trouvera par exemple que le minium falsifié sera logé dans un baril beaucoup plus volumineux que le minium pur et pèsera moins.

Au lieu de 60 ou 63 kilos pour le baril de minium pur on trouvera 50* et pour un baril plus volumineux il contient du minium falsifié (1).

Il y a aussi l'examen direct. Le minium pur a une couleur bien caractéristique et par comparaison dans

(1) La densité du vrai minium calculée sur le volume de l'emballage et le poids net donne sensiblement le chiffre 3 tandis que le faux minium n'a que 1-8 et les miniums falsifiés plus ou moins ont de 2 à 2-6, de densité apparente.

des flacons on peut déjà déceler la falsification. On a en outre la densité comparée des produits. Il suffit de peser 2 flacons ordinaires de même volume (flacons à sucre de 100 cc. environ) remplis jusqu'à refus. On constate de suite le minium falsifié par une différence de poids.

Au tamisage également, le vrai minium passe difficilement, le sulfate de baryte passe entièrement. Le faux minium et souvent le minium falsifié étant additionnés de substance colorante soluble il est très facile de la déceler par un simple traitement à l'eau. Après filtration on a le liquide coloré, ce qui n'existe pas avec le minium pur, puis le filtre reste teinté.

Enfin l'examen chimique qualitatif confirme tous les essais précédents.

Pour cette analyse qualitative on traite le minium par de l'eau additionné d'acide azotique et de sucre et on chauffe. Le sucre facilite la dissolution du plomb. Après un certain temps d'ébullition et si la quantité d'acide est suffisante toute la matière est dissoute. Il n'y a absolument aucun résidu.

Si au contraire il y a du sulfate de baryte, il reste à l'état insoluble et on le récolte sur un filtre. Après lavage on en reconnaît les propriétés.

Pour doser le sulfate de baryte l'opération est la même, il suffit de prendre 1, 2 ou 3 gr. de matière.

Pour reconnaître le sulfate de baryte il faut le traiter par du carbonate de soude sec et pur additionné de carbonate de potasse dans un creuset de platine chauffé au chalumeau à gaz ou au feu de coke. La masse fondue est traitée par de l'eau après pulvérisation. Tout le sulfate de soude formé passe en dissolution. On dose l'acide sulfurique. La matière insoluble est traitée par de l'acide chlorhydrique qui transforme le carbonate de baryte en chlorure de baryum. On filtre et on précipite la baryte par le sulfate de soude. Les poids de sulfate de baryte dans les 2 cas doivent être sensiblement égaux.

Pour le dosage du plomb on suit différentes méthodes soit par l'acide sulfurique et l'alcool, soit par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque.

S'il s'agit de pâtes de minium on opère de même :

Quand on a entre les mains une pâte de minium au lieu de minium, il est nécessaire pour l'analyse soit de calciner un peu de matière avant le traitement par l'acide nitrique, soit mieux d'enlever la matière grasse au moyen d'éther (1) :

(1) Lorsqu'il y a de la matière colorante on la dose par dissolution. Généralement ce sont des couleurs artificielles d'une grande puissance tinctoriale et il suffit d'en mettre de 0,5 à 2 gr. pour 100 pour modifier la teinte du mélange ou donner l'apparence de minium à une matière qui ne contient pas trace de plomb.

Lorsque le minium est pur on trouve donc : 97 à 98 % d'oxyde de plomb, quelquefois un peu d'impuretés insolubles, puis un peu d'humidité.

Si c'est de la pâte de minium on trouvera pour un produit pur :

Oxydes de plomb	89 à 90
Fibres diverses	0,8 à 1,0
Insolubles	1,0 à 1,2
Matières grasses	6,0 à 7,0
Eau	0,7 à 1 %

Il résulte de ce qui précède que l'industriel doit acheter de préférence le minium portant la marque *garanti pur*, qu'il doit faire analyser le produit livré s'il veut éviter une augmentation de dépenses de matière première et surtout s'il veut assurer le bon fonctionnement de tout son matériel tout en se garantissant des accidents multiples pouvant survenir à la suite de l'emploi d'un minium plus ou moins frelaté et falsifié ou absolument faux comme celui dont il a été question.

La céruse et ses falsifications

On falsifie également la céruse mais il faut naturellement que le produit employé pour cette falsification soit d'une grande blancheur. On fait usage donc de carbonate de chaux, de sulfate de chaux ou de sulfate de baryte et parfois de sulfate de plomb. Mais pour les mêmes raisons que nous avons données on a dû éliminer toute fraude au moyen des corps à faible densité et s'en tenir au spath pesant, au sulfate de baryte par conséquent.

C'est en effet encore la même matière étrangère que nous avons retrouvée dans des céruses falsifiées. La céruse vraie, garantie pure, renferme plus ou moins de matière grasse, et un peu d'humidité, on trouve en général de 6 à 8 de matière grasse, et le reste est uniquement composé de carbonate de plomb avec un peu d'oxyde de plomb.

La céruse falsifiée contient des proportions variables de sulfate de baryte. Nous en avons trouvé jusqu'à 67 % du poids de la céruse ou à peu près 75 % du poids de la matière insoluble dans l'éther. Jusqu'ici nous n'avons pas rencontré de céruse ne contenant pas de traces de plomb comme pour le faux minium.

La céruse frelatée ne possède pas du tout les mêmes propriétés que la céruse pure. Celle-ci est blanche et sous le moindre effort sous le doigt elle s'étale lorsqu'on en a mis une petite proportion sur une tôle par exemple. Comme on dit elle couvre facilement et la substance adhère parfaitement au

métal sans se séparer. La céruse falsifiée est généralement plus grise, puis on ne parvient pas à l'étaler sur une surface métallique quelconque. La substance se sépare et se met en boule ou morceaux irréguliers comme du mastic déjà un peu sec.

L'ouvrier qui utilise cette céruse falsifiée a donc beaucoup de peine à faire son travail par suite de la non adhérence de la matière falsifiée, soit sur le métal, soit sur les fibres textiles quelconques qu'on veut enduire de céruse.

En examinant avec un peu d'attention la céruse et surtout en l'essayant pratiquement on peut reconnaître rapidement si elle est ou non falsifiée.

Rien que déjà en la mettant dans un flacon, la vraie céruse se rassemble et ne forme qu'une masse dans le flacon comme un sirop épais. La céruse falsifiée ne se rassemble pas et chaque partie introduite reste séparée de la précédente.

A l'analyse alors on décèle de suite la qualité de la céruse.

Là il n'y a pas à chercher le colorant ni la brique mais principalement le sulfate de baryte d'abord, puis le carbonate ou le sulfate de chaux et enfin le sulfate de plomb.

Il n'y a donc qu'à suivre ce qui a été dit pour le minium, soit pour l'analyse qualitative, soit pour l'analyse quantitative.

M. E. Beaudet qui s'est occupé de la question que nous traitons aujourd'hui a donné deux tableaux que nous croyons devoir reproduire et qui indiquent la marche à suivre pour l'analyse d'un minium ou d'une céruse. Nous les extrayons d'un mémoire paru en 1892-93 dans le *Bulletin de l'association des chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des colonies* (pages 265, etc.)

Tableau récapitulatif de l'analyse d'un minium de plomb

Attaquer environ 2 gr. ou 3 gr. par l'acide azotique et eau sucrée et faire 300 cc.	Prendre 100 cc. du liquide filtré.	Doser à l'état de sulfate, le plomb, provenant du protoxyde, du bioxyde et du carbonate. Ce sulfate de plomb sera mélangé au sulfate de chaux si le minium contient de la chaux.		
	Prendre 100 cc. du liquide filtré.	Précipiter le plomb par HS^2 et faire 500 cc.	Prendre 200 cc.	Doser le fer par l'ammoniacque, puis la chaux par l'oxalate.
	Peser le résidu puis le traiter par le carbonate de soude et filtrer.	Dans le liquide filtré doser l'acide sulfurique provenant du sulfate de plomb.	Prendre 200 cc.	Doser l'acide sulfurique par BaCl .
Attaquer 1 gr. environ par l'acide nitrique.	Doser dans le liquide filtré le plomb provenant du sulfate de plomb, par l'acide sulfurique.			
	Sur le filtre on aura le sulfate de baryte, le sable et les impuretés diverses.			
Sur quantité suffisante.	Dans le liquide filtré doser le plomb par l'acide sulfurique.			
	Sur le filtre on ouvre le sulfate de baryte, le sable, les impuretés diverses et le bioxyde de plomb.			
	Traiter le résidu par l'acide nitrique et eau sucrée filtrée.			
	Dans le liquide filtré on dosera le plomb qui était à l'état de bioxyde de plomb.			
	Sur le filtre on aura le sulfate de baryte, le sable et les impuretés diverses.			
	Doser l'acide carbonique en traitant par l'acide nitrique.			

On peut en outre vérifier le dosage du sulfate de baryte en traitant un poids de résidu insoluble dans l'acide nitrique et suivi par du carbonate de soude en fusion, et ce dans un creuset de porcelaine si on craint la présence de plomb. La masse fondue est traitée par de l'eau et on a du carbonate de baryte restant sur le filtre. L'acide sulfurique passe en solution. On le dose.

Le résidu insoluble de carbonate de baryte est traité par de l'acide nitrique dilué et la baryte dosée.

Analyse d'une céruse

Après avoir enlevé la matière grasse au moyen de l'éther sur le résidu de 2 gr. de céruse, on opère comme suit :

Attaquer la matière par acide azotique dilué, filtré et faire 300 cc.	Prendre 100 cc.	Doser le sulfate de plomb provenant du carbonate et de l'oxyde. On aura aussi le sulfate de chaux si la céruse en contient sous forme de sulfate ou de carbonate.		
	Prendre 50 cc.	Doser la chaux.		
	Prendre 50 cc.	Doser l'acide sulfurique provenant du sulfate de chaux.		
	Peser le résidu sur le filtre et le traiter par du carbonate de soude filtré.	Dans le liquide filtré on dosera l'acide sulfurique provenant du sulfate de plomb.	Laver le filtre à l'eau acidulée par l'acide azotique.	Sur le filtre restera le sulfate de baryte. Dans le liquide filtré doser le plomb provenant du sulfate de plomb.

Même observation que pour le minium si on veut doser le sulfate de baryte.

H. PELLET.

LES DIASTASES

APPLICATIONS INDUSTRIELLES

Par Lucien Dupont, sous-chef des Travaux de Chimie organique à l'Ecole de P. C. I.

I. La Présure

Le lait fraîchement trait contient (1) :

1° Des sels minéraux dont les principaux sont les divers phosphates de chaux ; le phosphate tricalcique insoluble qui à la longue se dépose et forme dépôt au fond des vases, les phosphates mono et bicalcique en solution. Ce sont ces phosphates qui donnent au lait sa réaction amphotère, c'est-à-dire qui lui font bleuir le tournesol rouge et rougir le tournesol bleu.

2° Egalement en solution complète se trouve le lactose ou sucre de lait.

3° Ce sucre grâce à son pouvoir émulsif maintient à l'état d'émulsion stable la matière grasse du lait : la crème.

4° La matière albuminoïde du lait : la caséine. Sur les 50 grammes de matière albuminoïde que contient 1 litre de lait, 5 grammes sont en solution complète.

(1) Composition du lait de vache 0/0.

Eau.....	86	à	92
Beurre.....	2	»	5,6
Caséine.....	3	»	5
Sucre.....	3	»	5
Sels.....	0,2	»	0,7

Les sels principaux sont :

Phosphate de Ca....	50 0/0
KCl.....	40 0/0 en moyenne

Ce sont ces 5 grammes que certains auteurs appellent albumine de sérum. Les 45 autres grammes de matière albuminoïde sont à l'état de pseudo-solution, et ce sont eux qui donnent au lait sa transparence cornée d'un aspect si spécial ; ils constituent la véritable caséine.

Se basant sur ce que ces chiffres ont de variable : suivant que le lait a été acidifié légèrement, ou bouilli, auquel cas, la quantité d'albumine du sérum tombe à 2 grammes par litre, ou au contraire suivant que le lait est alcalinisé ce qui amène la solubilisation d'une partie de la caséine en pseudo-solution, M. Duclaux pense qu'il n'y a qu'une seule albumine dans le lait ; la caséine dont une partie est à l'état dissous, et l'autre en émulsion stable ; les rapports des deux quantités étant fonction des composés minéraux qui modifient la solubilité de la caséine.

Le lait, tel qu'il est sécrété par les glandes mammaires, est absolument indemne de tout germe microbien, mais dès son passage par les pis de la vache il est souillé par le bacille lactique qui existe constamment dans les replis intérieurs des pis, alimenté par les quelques gouttes de lait qui restent après la traite.

Ce microbe arrive dans le lait dans un état de pleine végétation, et il y prospère quoi que le lait ne soit pas pour lui un milieu de culture excellent. Il s'y développe donc assez facilement et transforme une certaine quantité du lactose en acide lactique, cette acidité nuit bientôt d'ailleurs à son développement et arrête son activité. De plus elle empêche les

microbes, qui se nourrissent de matière albuminoïde et amènent la fermentation putride, du lait, microbes le plus souvent pathogènes, de se développer. Ces microbes arrivent généralement à l'état de spores; et ces spores demandent pour fructifier un milieu neutre ou même mieux légèrement alcalin.

Ce commencement de fermentation lactique, est donc une bonne chose puisque tout en permettant le développement d'un microbe inoffensif il éloigne les microbes plus nocifs.

Le lait se coagule sous l'influence des acides (1). Les acides ne coagulent que la caséine en suspension. Ils font d'ailleurs passer à l'état insoluble une partie de la caséine soluble en milieu neutre.

La chaleur facilite beaucoup la coagulation. C'est ainsi qu'il faut 6 grammes par litre d'acide lactique pour coaguler le lait à la température ordinaire et seulement 2 g. 5 à 100°.

Le lait normal se coagule, d'ailleurs, tout seul à 120.

Le coagulum produit par les acides est beaucoup plus mou, et plus transparent que celui produit par la présure. Tandis que celui-ci retient emprisonné la totalité des phosphates du lait, celui provoqué par les acides en tient beaucoup moins. Au point de vue valeur alimentaire il est donc sensiblement inférieur.

Présure

De toute antiquité on sait que la macération de certaines parties de l'estomac des jeunes mammifères en lactation possède la propriété d'amener la coagulation du lait. Le lait se transforme en une masse blanche se rétractant peu à peu sur elle-même pour finir par prendre la forme du vase qui le renferme, en expulsant un liquide clair, le petit lait, qui tient en solution la totalité du lactose et la caséine non coagulable.

Comme les acides, la présure n'agit que sur la caséine en suspension.

L'action de la présure peut s'exercer sur le lait absolument neutre, mais nous avons vu que très rapidement le lait est envahi par la fermentation lactique de sorte que le phénomène de coagulation par la présure est aidé par la présence de l'acide lactique.

Les présures que l'on emploie communément sont celles qui proviennent du veau et du mouton. La présure de veau étant préférable pour le lait de vache, et celle d'agneau pour le lait de brebis.

Un certain nombre de sucs végétaux sont aussi

(1) L'acide phosphorique excepté.

capables de coaguler le lait, tels sont ceux retirés des fleurs et des fonds d'artichauts, des semences de ricin et de lupin etc., quelques uns de ces sucs sont même employés dans différents pays pour coaguler ou aider à la coagulation du lait par la présure.

Mais ces sucs ne tiennent pas constamment de la présure et souvent elle y est associée à des trypsines végétales.

Les microbes se nourrissant de caséine et vivant dans le lait secrètent aussi une présure qui peut amener la coagulation totale du liquide. Le microbe lactique qui se nourrit surtout de lactose secrète peu ou point de présure et ne contribue à la coagulation du lait que par son acidité.

Préparation de la présure. — C'est en se servant de la caillette de veau et d'un veau très jeune qu'on obtient la présure la plus active.

On vide la caillette, en prenant soin d'enlever les grumeaux qu'elle peut renfermer, et on lave bien à grande eau.

On gonfle ensuite la caillette et on la met sécher, on fait un choix dans la caillette, on rejette la partie voisinant le pylore, et on découpe le reste en petit carrés de 1 cm. de côté qu'il s'agit d'épuiser complètement. Pour cela on les met macérer à 30 ou 35° dans l'eau ordinaire, ou à plus basse température dans des solutions légèrement acidifiées, ou salées. M. Soxhlet recommande une solution de sel marin de 3 à 5 0/0. La macération doit durer 5 à 6 jours et on doit employer environ 10 à 12 fois le poids de caillette en eau (1).

On obtient ainsi une présure liquide non visqueuse et capable de coaguler à 35° et en 40 minutes 10.000 fois son volume de lait.

Souvent pendant la préparation le liquide subit une fermentation putride. On la prévient le mieux en ajoutant à la liqueur de macération un peu d'acide borique, 4 0/0.

Cette présure est une excellente présure commerciale, cependant elle contient encore de la pepsine dont on ne peut la séparer que par un traitement compliqué.

Action de la présure sur le lait, force d'une présure.

— On appelle force d'une présure : le nombre de litres de lait qu'un litre de présure peut coaguler en 40 minutes à la température de 35°. (35° température du lait sortant du pis de la vache).

(1) Certains auteurs ont vu dans l'action des acides sur la muqueuse stomacale, une action chimique sur un corps appelé proprésure, qu'il dédoublerait ainsi en présure et en corps inconnu. M. Duclaux, a montré que l'acide changeant, les tensions superficielles facilitent l'osmose de la présure qui existe réellement dans l'estomac.

Nous allons indiquer comment se fait assez simplement cette mesure :

On place dans un flacon étroit de 2 à 3 cm. de diamètre environ une quantité mesurée de lait et on l'additionne d'une quantité connue de présure. Ce

volume très petit est compris entre le $\frac{1}{1000}$ et le

$\frac{1}{10.0000}$ (1) du volume du lait mis en expérience. On

maintient le tube à la température de 35°. Et on note le temps qui s'écoule jusqu'au moment où on peut retourner le flacon sans qu'il s'échappe une goutte du liquide.

On peut également placer le mélange dans des vases plats et conclure du moment de la coagulation lorsque en enfonçant dans la masse blanche la pointe d'un couteau, les lèvres de la blessure sont fermes et nettement coupées, et qu'elles se remplissent d'un liquide parfaitement transparent.

Pour que la mesure soit exacte il faut que le temps de coagulation ne soit pas inférieur à 15 minutes ni supérieur à 90 minutes.

Sachant ce qui a été prouvé par les expériences de M. Duclaux, que le temps de coagulation, est pour les doses moyennes que nous avons indiquées, inversement proportionnel à la quantité de présure, active (à sa force par conséquent). Et se basant sur la définition donnée, on trouvera la force d'une présure en multipliant le rapport du volume du lait à celui de la présure ajoutée par le rapport inverse du temps de coagulation au temps type (40 minutes).

Par exemple si a 50 cm³ de lait nous avons ajouté 0,05 cm³ de présure (ou 0,05 cm³ de présure diluée au 1/10 que nous ayons trouvé comme temps de coagulation 20 minutes la force de la présure sera :

$$\frac{50}{0,05} + \frac{40}{20} = 2.000$$

Cette mesure est par la nature même des choses forcément un peu illusoire Elle n'est exactement vraie que pour le lait qui a servi à faire la mesure. Nous avons vu que les acides coagulaient le lait. En quantité insuffisante pour le coaguler seule leur action s'ajoute à celle de la présure et le temps de coagulation se trouve singulièrement diminuée.

Certains sels et en particulier les sels alcalins, ajoutés au lait en même temps que la présure retardent de beaucoup le temps de coagulation 1 gramme

(1) Naturellement on peut, et il est même beaucoup plus commode d'employer des solutions de présure diluées à un titre connu.

d'oxalate de potasse par litre n'amène la coagulation qu'au bout d'un temps 50 fois plus long, 1 gramme de carbonate de soude par litre empêche complètement la coagulation.

D'autres sels, surtout ceux de calcium et de baryum, diminuent au contraire le temps de coagulation ainsi 2 grammes de Ca Cl² par litre abaissent le temps de coagulation au 1/5 du temps normal : Ce même sel à la dose de 100 grammes par litre la fait durer 4 fois plus.

Les antiseptiques et ici nous n'avons pas à nous occuper de ceux apportés par la présure et destinés à empêcher celle-ci de se putréfier, les doses de présure étant très faibles la quantité de ces antiseptiques est négligeable, nous voulons parler de ceux que l'on ajoute au lait lui-même : Le fluorure de sodium, à 0 gr. 5 par litre donne le coagulum au bout d'un temps 3 fois plus long ; 5 grammes par litre empêchent toute coagulation. Le bicarbonate de soude se tient dans ces proportions. Le borate de soude à 1 gramme par litre rend la coagulation 4 fois plus lente, 16 fois plus lente à la dose de 2 gr. par litre. L'acide borique à 1 gr. 5 par litre la rend 20 fois plus lente.

Le thymol détruit la présure assez rapidement et l'aldéhyde formique empêche toute coagulation à la dose de 1 gr. 5 par litre.

Les antiseptiques légèrement alcalins ajoutés au lait pour sa conservation, retardent la coagulation : 1° en affaiblissant les présures microbiennes, 2° en neutralisant l'acide lactique sécrété par le bacille lactique, deux causes qui amènent la coagulation spontanée du lait.

La température influe également beaucoup sur la rapidité d'action de la présure ;

à 15° la présure n'agit plus sur le lait.

à 40° elle présente un maximum d'action ;

à 60° il n'y a plus aucune manifestation.

Nous extrayons du *Traité de Microbiologie* de M. Duclaux le tableau suivant qui montre la variété d'action de la présure suivant la température. La dose de présure était un peu forte mais les résultats sont tout de même intéressants.

L'état de la caséine influe aussi sur la rapidité de l'action, la présure ne coagule que celle qui est en pseudo-solution. C'est ainsi que du lait chauffé à 60° et refroidi coagule, bien moins vite que le lait ordinaire, à plus forte raison pour le lait bouilli.

Nous avons pu nous rendre compte que la présure était une diastase excessivement active, ainsi on a calculé que de la présure sèche et naturellement très

impure coagulait 250.000 fois son poids de caséine ou 5 millions de fois son poids de lait environ.

Température du lait	Durée de la coagulation	
15°	—	aucune coagulation
20	32 minutes	coagulum mou.
25	14 »	coagulum à peu près bon.
30	8, 47	coagulation bonne.
31	8, 15	} température de coagulation dans les laiteries.
32	7, 79	
33	7, 47	
34	7, 19	
35	6, 95	
36	6, 74	} maximum d'action.
37	6, 55	
38	6, 39	
39	6, 26	
40	6, 15	
41	6, 06	} maximum d'action.
42	6, 12	
43	6, 74	
49	10 »	sérum trouble, coagulum floconneux
50	12 »	masse gélatineuse.

Le mécanisme d'action de la coagulation a soulevé bien des polémiques, d'après M. Duclaux c'est un simple phénomène physique, pour d'autres la caséine coagulée est un sel de chaux, enfin certains voient la caséine coagulée comme étant moins hydratée que la caséine en suspension, la présure serait donc une diastase déshydratante.

Les solutions de présure sont très altérables, l'action de l'air leur est des plus nuisible, la présure s'oxyde et baisse considérablement de titre. Plus la solution est concentrée moins elle est altérable. Une solution légèrement acide, se conserve bien mieux qu'une solution neutre. Cependant quoi qu'on fasse, les solutions de présure rétrogradent toujours de titre pendant les premiers mois qui suivent leur préparation. C'est ainsi que des présures industrielles titrant 15 à 18.000 baissent de 30 0/0 en deux mois d'après Soxhlet.

La production de caséine au moyen de la présure est presque exclusivement réservée pour la caséine qui sert à la fabrication des fromages ou qui rentre dans d'autres produits alimentaires. Ce coagulum retenant mieux que celui dû aux acides les sels minéraux (phosphates) et les matières grasses en émulsion (crème).

Nous rappellerons également que la caséine a été

employée comme succédané de l'albumine pour la fixation des couleurs, et qu'on en emploie des quantités énormes pour la fabrication d'objets usuels qui autrefois se fabriquaient en ivoire, en os, en ébonite etc.

Citons également parmi les industries annexes, la fabrication du sucre de lait, celle de l'acide lactique et des lactates, et la fabrication des boissons fermentées, à base de lait, Kefir, Koumis.

(A Suivre.)

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

Par M. COFFIGNIER

III. Vernis industriels.

Le nombre des industries qui emploient des vernis est fort considérable et les qualités exigées par chacune d'elles compliquent considérablement la fabrication de ces vernis. Il faut que le fabricant de vernis connaisse bien et les conditions dans lesquelles le vernis est employé et les propriétés qu'on en exige.

Nous nous contenterons d'étudier quelques vernis industriels dont la consommation est très importante et de signaler simplement les plus usités parmi ceux dont l'importance n'est que secondaire.

Vernis à froid

1° Vernis noirs divers. — En diminuant considérablement la quantité d'huile qui entre dans la composition des vernis japon et en substituant la colophane à la gomme, on arrive à obtenir des vernis noirs à bas prix très employés pour les ferrures.

Enfin, en substituant aux brais noirs, mêmes ordinaires, des asphaltes communs et à l'essence de térébenthine des huiles et des essences à houille, on fabrique des vernis noirs dits: vernis noirs métalliques dont les prix sont extraordinairement bas. Ils ont l'inconvénient de sécher très lentement. Voici la première formule qui a été donnée pour ces vernis (1) :

Huile lourde de houille....	1 partie
Brai sec.....	2 »

Il est recommandé de faire subir à l'huile des distillations pour se débarrasser de la plus grande partie de la naphthaline.

En remplaçant l'huile de houille par de l'essence

(1) Guittet, brevet 51.868, année 1861.

de houille on obtient un produit plus siccatif mais à prix de revient plus élevé ; on a également augmenté l'adhérence en ajoutant une solution de caoutchouc (1) :

Brai.....	7 p.
Essence de houille	2 p. 25
Solution.....	0 p. 75

Cette solution renferme :

Caoutchouc.....	7 p. 5
Gutta-percha.....	7 p. 5
Essence minérale épurée..	8 p. 5

Nous avons été conduit à ces formules qui ne donnent certainement pas de vernis gras, pour laisser dans un seul cadre tous les vernis noirs industriels.

Le fabricant prépare son vernis métallique en faisant varier les proportions entre ces dissolvants et l'asphalte selon la consistance à obtenir ; généralement on emploie comme dissolvant un mélange d'huile et d'essence de houille, avec d'autant plus d'essence que l'on désire une siccativité plus grande.

Pour les vernis noirs employés en vannerie on utilise le brai stéarique qui donne un vernis bien noir, souple et séchant bien.

Pour les vernis noirs destinés à recouvrir des surfaces métalliques supportant une grande fatigue on a proposé (2) : parties égales d'asphaltes et de colophane et 1/2 partie d'huile de lin, ajouter au mélange une partie de succin fondu, puis la quantité d'essence nécessaire.

2° Vernis à bronzer. — Les vernis à bronzer sont des vernis très fluides et qui, par conséquent, contiennent une très grande quantité d'essence. Ils servent à fixer les poudres de bronze ou d'aluminium. Selon la nature de la gomme employée ils sont plus ou moins pâles. Ils renferment peu d'huile mais celle-ci doit être très siccatif.

3° Mixtions. — Les mixtions s'appliquent sur les objets qu'on veut recouvrir de feuilles d'or, d'argent (ou imitations) et d'aluminium. On fabrique des mixtions pouvant encore recevoir les feuilles métalliques 2 heures ou 20 heures après application. Les mixtions séchant le plus lentement sont les plus solides et les plus incolores. Tripiér Devaux a recommandé comme mixtion l'huile de lin siccatif additionnée de térébenthine de Venise. Actuellement les meilleurs mixtions ne sont que des mélanges d'huiles cuites et d'essence de térében-

thine, mélanges rendus plus ou moins siccatifs pour constituer des mixtions de 2 heures à 20 heures.

4° Vernis pour lames. — Les vernis pour lames se consomment en énormes quantités dans certaines régions. Ces vernis, destinés aux lames de filature et aux engins de pêche, doivent être brillants et souples résistants et, ce qui complique beaucoup, vendus à bas prix.

On les applique à la brosse ou au pinceau. Les premiers fabriqués étaient peu liquides à la température ordinaire (1) : addition à la gomme fondue (copal dur ou demi-dur) de partie égale d'huile siccatif puis d'une petite quantité d'essence de térébenthine. Le vernis ainsi préparé était employé à chaud par trempage ou au pinceau, à la brosse ou au tampon.

On a encore proposé pour ce genre de vernis l'emploi du stéarate d'aluminium (2), en solution dans l'essence de térébenthine. Cette solution donne un enduit peu brillant mais souple et hydrofuge.

L'industrie prépare actuellement de bons vernis pour lames à l'aide des gommes tendres convenablement travaillées pour supporter une assez grande quantité d'huile siccatif. L'addition d'essence donne un vernis qui ne doit pas être trop fluide, mais souple et bien siccatif.

5° Vernis pour carènes de navires. — Le but de ces vernis qui ont perdu beaucoup de leur importance depuis que l'on a fait des peintures sous-marines, est non seulement de préserver les carènes de l'action de l'eau, mais aussi d'éviter l'adhérence des herbes, des coquillages, etc. On y arrive en introduisant dans les vernis des substances toxiques.

Galipot.....	25
Colophane.....	25
Essence de térébenthine.....	50

On peut remplacer l'essence par un autre dissolvant. Ajoutons qu'il est avantageux de constituer un vernis gras en ajoutant une quantité plus ou moins forte d'huile siccatif. A 80 parties de ce vernis on incorpore 2 parties de régule d'antimoine et 18 parties de sulfure de cuivre (3).

Dans un autre ordre d'idées, un mélange de caoutchouc et de colophane, avec brai noir et sulfure de carbone, additionnée de sels métalliques a été également proposé (4) :

Composition liquide.....	5 k.
Cyanure de cuivre.....	0 k. 500

(1) Kessler, brevet 81.782, année 1868.

(2) C. Puscher, *Moniteur scientifique*, février 1875.

(3) Guibert, brevet 66.030, année 1865.

(4) De Brion, brevet 70.624, année 1866.

(1) Cuenin et Berte, brevet 69.408, année 1865.

(2) Sieburger *Bulletin de la société chimique*, 1873, t. XX, p. 318.

Chlorocyanure de mer-
cure 0 k. 750

Il existe d'ailleurs nombre de brevets sur la question : n° 96.665, année 1872, emploi du sulfoeyanure de cuivre ; n° 2093 (anglais) emploi du phénol et des sels de cuivre et de mercure ; n° 2572 (anglais) usage du verdet et de l'arsenic. Voici la formule donnée dans ce dernier brevet.

Résidus de la distillation de	
l'huile de palme.....	4
Verdet.....	9
Arsenic.....	18
Essence de térébenthine.....	7
Huile de lin.....	7

Il convient de retenir qu'un vernis préparé avec de bonnes gommes, bien souple et contenant un sel véneux (arsenical, mercurial, etc.), donnera de très bons résultats.

6° *Vernis divers*. — Beaucoup d'industries utilisent encore des vernis à froid, nous ne ferons que les citer ne pouvant pas entrer dans de plus grands détails : la broserie, les papiers peints, la vannerie, les fabricants de lits en fer, de jouets, de coffres-forts, etc.

Vernis au four

Parmi les vernis que l'on fait sécher au four, on peut considérer 2 subdivisions :

1° les vernis à l'étuve ;

2° les vernis au four.

Les premiers sèchent à une température comprise entre 60 et 100 degrés ; les seconds ne donnent toutes leurs propriétés que portées à une température comprise entre 150 et 200°. Nous signalerons pour chacun d'eux en particulier la température à laquelle il doit être employé.

1° *Vernis polishing*. — Le vernis polishing est généralement un vernis très pâle et très souple s'employant à l'étuve à 60°. Il peut être poli comme le vernis flatting. On en fait un grand usage dans l'impression sur tôle et dans fabrication des meubles dits *laqués*. Le vernis polishing se fabrique avec des gommes demi-dures et choisies (on emploie beaucoup la siera Léone) et une huile cuite par l'action de la chaleur seule. En Angleterre on ajoute à l'huile de lin ainsi cuite une proportion plus ou moins grande d'huile de ricin.

Les imprimeurs sur tôle emploient encore un vernis très analogue dit *mixing*.

2° *Vernis dorés*. — Ces vernis prennent une couleur dorée pâle ou foncée, selon qu'on les laisse au four plus ou moins longtemps et à une température plus ou moins élevée : c'est ainsi que le même vernis

séché à 120° donnera un doré pâle, tandis que séché à 150° pendant le même laps de temps, il donnera un doré foncé. On peut obtenir des vernis foncés sans aucune addition d'aloès, de gomme gutte, ou autre produit coloré. Voici une formule de vernis doré (1) :

Pyrocopal.....	23.54
Résine laque.....	5.66
Huile de lin cuite.....	23.64
Essence.....	47.06

Quand on n'emploie aucune substance colorée on prépare les vernis dorés en utilisant une huile de lin très siccative et en faisant prendre à la gomme la plus grande quantité possible de cette huile. En étendant d'une faible quantité de dissolvant volatil on obtient un vernis dit *verniss doré à la presse* et s'employant exclusivement à la presse ; avec la quantité normale de dissolvant volatil on fabrique un vernis dit : *verniss doré au pinceau*.

Ces vernis dorés se consomment en quantité énormes : on les emploie pour les intérieurs de seaux, de boîtes à beurre et confitures ; pour la fabrication des boîtes de conserves, boîtes de sardines, etc.

3° *Vernis polychromes*. — Les vernis polychromes s'emploient pour obtenir des couleurs transparentes sur métaux. Depuis que l'industrie des matières colorantes fabrique d'une façon courante des stéarates de jaune, de vert, etc., ou autres matières colorantes dites rouge gras, jaune gras, etc., on obtient très aisément des vernis polychromes en dissolvant ces matières colorantes dans un vernis gras au four, choisi d'après l'usage auquel il est destiné.

4° *Vernis noirs*. — Les vernis noirs au four sont fort nombreux : un des plus importants est celui qui est destiné à vernir les cadres des cycles. On l'emploie au four entre 150 et 200 degrés et c'est cette cuisson à haute température qui donne au vernis une solidité telle qu'après séchage on peut frapper énergiquement sur la couche sans qu'elle se détache. Ces vernis sont livrés très épais et l'émailleur constitue un bain en *couplant* le vernis avec un mélange à parties égales d'essence de térébenthine et de pétrole.

On fait parfois usage, pour la première couche, d'un même vernis, mais mat.

Les vernisseurs sur métaux utilisent un assez grand nombre de vernis noirs au four ou à l'étuve : pour plaques, pour parapluies, pour bouclerie, etc. Le vernis pour bouclerie sèche à l'étuve entre 60 et 100° ; il sert également pour les boutons, les buscs de corsets, etc.

En terminant cette rapide énumération, nous rap-

(1) L. Naudin, *Fabrication des vernis*, page 138.

pelons à nouveau que nous n'avons voulu qu'ébaucher une étude des vernis industriels.

Vernis pour cuirs

Nous plaçons ces vernis dans un chapitre spécial parce qu'ils sont fabriqués par les industriels qui en font usage, du moins en ce qui concerne ceux employés pour les cuirs noirs.

Les préparations des cuirs vernis noirs comporte deux opérations : 1° l'*apprêtage* de la peau à l'huile de lin cuite additionnée d'ocres ou de noir de fumée ; la pâte ainsi obtenue est étendue à la raclette sur la peau à apprêter. On fait plusieurs applications de cette pâte à quelques jours de distance et, après séchage, on ponce avec des pierres ponce factices connues sous le nom de *pierres Schumacher*. Cette série d'opérations peut être répétée plusieurs fois ; le but poursuivi est de créer un fonds pour l'application ultérieure du vernis. Avant le vernissage on donne encore plusieurs couches d'huile cuite, coupée d'essence de térébenthine et additionnée de noir d'ivoire. Après la dernière couche on ponce au tampon en employant une ponce en poudre très fine, dite *ponce à la soie*. 2° Le *vernissage*, fait avec un vernis dont chaque fabricant a une recette particulière qu'il applique souvent lui-même.

Voici néanmoins les faits principaux connus sur la fabrication de ce vernis. Quelques auteurs l'ont dit composé d'huile cuite, d'essence de térébenthine et de vernis gras au copal (1) :

Huile d'apprêt (huile cuite).	100
Bitume de Judée.....	5
Vernis gras au copal.....	50
Essence de térébenthine...	100

d'autres ont affirmé que l'on remplace le bitume de Judée par du bleu de Prusse.

Ce qui est établi c'est que le bleu de Prusse joue un grand rôle dans la fabrication du vernis pour cuirs et que l'on a abandonné d'une façon à peu près complète l'emploi du vernis gras au copal. De sorte que l'on peut considérer les vernis pour cuirs comme des huiles cuites particulières où l'on emploie, à côté de litharge, et même, sans une proportion plus ou moins grande de bleu de Prusse et, dans certains cas, des sels de fer et du bitume de Judée : l'huile ainsi cuite est additionnée d'essence de térébenthine pour constituer le vernis. Le séchage se fait à l'étuve.

Le procédé suivant a été recommandé pour le vernissage de tous les cuirs et en particulier de la chèvre et du chevreau (2).

(1) P. Mabrun, *Dictionnaire des Arts et Manufactures*, t. 1.

(2) Wolff, *Perfectionnements aux cuirs vernis et aux vernis employés*. Brevet, 291.337, 16 novembre 1899.

Vernis n° 1

Huile cuite à 1 pour 100 de bleu de Prusse et additionnée d'un demi-volume de benzine . . .	115 p.
Solution à poids égaux de camphre dans la benzine	45 »
Solution à poids égaux de gomme chiche (?) dans la benzine	20 »
Solution de caoutchouc dans l'essence de térébenthine	20 »

Vernis n° 2

Huile cuite à 8 pour 100 de bleu de Prusse et additionnée d'un demi-volume de benzine . . .	70 p.
Solution de camphre	50 »

Le vernis n° 1 est séché à 80° ; la gomme et le camphre qu'il contient empêchent l'absorption par le cuir et donnent de la souplesse. Le vernis n° 2 s'applique après durcissement du vernis n° 1, on sèche à l'étuve puis on expose à l'air ; le camphre retarde la prise.

On fait encore des cuirs vernis blancs (chaussures d'enfants) et des cuirs vernis de couleurs. Les premiers sont colorés à la céruse, puis vernis avec un vernis incolore spécial dit *verniss pour cuirs*, généralement fourni aux fabricants de cuirs vernis par les fabricants de vernis gras. Ce vernis doit être souple, peu coloré, et bien sécher à l'étuve. Il est très voisin du vernis que nous avons décrit sous le nom de *polishing*. Ce même vernis peut servir pour les cuirs colorés dont on fait d'ailleurs très peu usage, l'industrie utilisant surtout les cuirs teints.

Vernis pour encres d'imprimerie

Nous donnons simplement quelques indications sur la nature des vernis employés, vernis qui sont toujours préparés par le fabricant d'encres. Il existe d'ailleurs des ouvrages et articles spéciaux traitant en détail de la question si complexe des encres d'imprimerie (1).

Vernis pour encre typographique. — L'élément principal est une huile de lin cuite, ou pour les encres à prix élevés, l'huile de noix cuite. Ces huiles sont cuites sans addition de siccatifs et nous avons déjà dit qu'il en existait plusieurs types du *faible* au *mordant*. Le faible s'emploie à la presse mécanique par les temps froids, le fort est utilisé à la presse à bras, pendant les journées chaudes. Pour éviter le cerne jaune on ajoute un siccatif préparé au borate de manganèse.

(1) *Préparation de l'encre d'imprimerie*, par Savage, Londres, 1832. *Manuel de la lithographie*, par Chevalier et Langlumé. Etudes de Villon.

Dans le but d'obtenir de la consistance sans pousser la cuisson on incorpore de la colophane pour les vernis destinés aux encres communes et du baume de Canada ou du baume de copahu pour les vernis de première qualité. Enfin, pour donner du liant, on ajoute du savon ou du savon de résine. Les proportions de ces différents éléments sont assez variables. M. Livache indique les suivantes pour les qualités extrêmes :

	Première qualité.	Qualité ordinaire.
Huile cuite.	100	100
Colophane.	25	75
Savon	8	4
Siccatif . . .	12	6

Pour les encres noires à journaux, qui se vendent à des prix tout à fait bas, on constitue le vernis par dissolution et cuisson de colophane ordinaire dans l'huile de résine.

Vernis pour encres lithographiques. — Les mêmes vernis sont employés en lithographie, mais on n'ajoute en général ni savon, ni colophane : le vernis faible s'emploie pour les dessins faits au trait ; le vernis fort pour les dessins au crayon.

Vernis pour encres pour la taille douce. — D'après Villon ce vernis se préparerait comme les vernis pour typographie mais exigerait une cuisson plus poussée. On monte à 180°, on ajoute 1/4 pour 100 de bichromate de potasse, on laisse la température s'élever à 300° et on se maintient une demi heure au-dessus de cette température en incorporant 1/4 pour 100 de bleu de Prusse. On obtient ainsi l'huile forte. En ne dépassant pas 275°, et en laissant moins longtemps sur le feu, l'huile obtenue est dite *huile claire*. Le vernis employé au broyage est généralement composé de 1/4 d'huile forte pour 3/4 d'huile claire.

Procédés divers de fabrication

En dehors des procédés généraux de fabrication que nous avons décrits on a proposé quelques autres modes de fabrication pour obtenir des vernis gras. C'est ainsi que le procédé suivant a été breveté (1) : Dissoudre en vase clos la gomme dans un mélange ainsi composé :

Sulfure de carbone . .	1 partie
Térébenthine	1 »
Benzine	1 »
Alcool méthylique . . .	2 »

avec ou sans addition de camphre.

A cette dissolution on ajoute de l'huile en quantité

(1) Zingler, *Dissolution de copal et autres gommes dures au moyen d'une combinaison liquide*. Brevet 105.016. Année 1874.

plus ou moins grande selon le séchage désiré : on forme donc ainsi un verni gras.

Plus récemment M. A. Le Roy (1) a proposé comme dissolvant le tétrachlorure de carbone, associé ou non à l'acétone, au sulfure de carbone, etc. Par la méthode que ci-dessus on peut constituer un vernis gras.

Nous avons tenu à signaler ces procédés non parce qu'ils sont entrés dans la pratique mais pour être aussi complet que possible et présenter l'industrie des vernis gras dans son état actuel.

Il va sans dire que nous n'avons pas mentionné tous les brevets pris ou tous les travaux publiés ; mais nous n'avons écarté que les brevets ou mémoires ne présentant aucun intérêt.

Analyse des vernis.

L'analyse chimique d'un vernis est une opération fort délicate et sur laquelle peu de renseignements ont été fournis.

Les éléments physiques que l'on peut aisément déterminer sont la densité et la viscosité.

Densité. — La densité se détermine à l'aide de la balance de Mohr. Cette densité est toujours inférieure à 1 ; mais elle varie avec la nature du vernis et surtout avec la nature du dissolvant volatil. Voici quelques chiffres :

Vernis superfin à caisses. . .	D ₉ = 0.952
» » à trains n° 2. . .	D ₁₀ = 0.951
» » à carrioies . . .	D ₁₀ = 0.955
» » flatting. . . .	D ₉ = 0.940
» » extérieur pâle. .	D ₉ = 0.949
» » intérieur pâle. .	D ₁₀ = 0.953
» » » n° 2. . .	D ₉ = 0.939
» » siccatif liquide. .	D ₉ = 0.952

Quand on remplace l'essence par un autre dissolvant, white spirit, par exemple, on trouve les densités suivantes :

Vernis pour intérieur	D ₉ = 0.944
Siccatif liquide.	D ₉ = 0.856

Viscosité. — La viscosité se détermine à l'ixomètre, appareil dont nous vous avons déjà parlé à propos des huiles.

Voici quelques chiffres que nous avons déterminés à la température de 35°.

Superfin à caisses A. . .	45
» » B. . .	28
» » C. . .	29
» » D. . .	34

(1) A. Le Roy. *Nouveau procédé de fabrication des vernis et peintures*, Brevet 290.385, 19 novembre 1899.

Vernis à trains n° 2 A.	30.7
» » n° 2 E.	49.5
» flatting E.	40.5
» » E.	40.3

Les lettres indiquent des vernis de différents fabricants. Comme on le voit les mêmes vernis varient énormément, au point de vue fluidité, d'un fabricant à l'autre. En général les vernis anglais sont beaucoup plus fluides que les vernis français.

L'examen chimique comporte 3 déterminations :

- 1° Dosage de l'essence ;
- 2° » de l'huile ;
- 3° Recherche des gommages.

1° *Dosage de l'essence.* — On ne peut pas doser l'essence par une distillation directe qui ne chasserait pas la totalité de l'essence, même en opérant dans le vide. Barreswil (1) avait proposé de broyer le vernis avec de l'oxyde de zinc, ajouter ensuite de l'eau et filtrer. L'essence reste dans le magma que l'on introduit dans un petit ballon avec un peu d'eau. En distillant, la totalité de l'essence passe avec les 10 premiers centimètres cubes.

Un procédé très commode et exact est celui indiqué par C. Parker et Mac Hhiney (2). Dans une fiole de 400 cc. on distille 25 gr. de vernis additionnés de 100 cc. d'eau et de quelques grenailles d'étain. On recueille 90 à 95 cc. ; l'essence surnage et on lit très aisément le volume, on fait une correction en admettant une dissolution de 0 gr. 3 d'essence pour 90 cc. d'eau.

Voici quelques résultats que nous avons obtenus en utilisant cette dernière méthode. Nous conservons les mêmes lettres que pour la viscosité.

Superfin à Caisses A.	41.30	pour 100
» » C.	48.90	» »
Flatting G.	55.70	» »
» » H.	55.60	» »
Vernis à trains n° 2 G.	50.50	» »

2° *Dosage de l'huile.* — On a proposé d'employer des méthodes analogues à celles qu'on emploie pour l'analyse directe des huiles, mais ils ne peuvent donner ici aucun renseignement utile.

En laissant évaporer un vernis sur une plaque de verre, on obtient une pellicule composée de linoléine et de gommages ; en dissolvant celles-ci dans l'alcool, par exemple, on laisse comme résidu la linoléine, du poids de laquelle on déduit le poids d'huile en admet-

tant comme poids d'oxygène absorbé 15 à 16 0/0. L'épuisement peut être fait facilement par l'alcool amylique, mais il est fort long à pratiquer.

Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus en opérant ainsi :

Superfin à Caisses A.	35.15	pour 100
» » B.	45.55	» »
» » C.	40	» »
Vernis flatting B.	34.20	» »
» » C.	30.70	» »
» » D.	30.20	» »

D'une façon générale, les nombres fournis par cette méthode sont trop faibles, ce qui s'explique aisément si on veut bien se rappeler que nous avons toujours considéré comme trop élevé le chiffre de 15 à 16 pour 100 indiqué pour l'absorption d'oxygène par l'huile de lin.

Nous avons préparé quelques vernis dans lesquels nous avons ensuite dosé l'huile, ce qui nous a permis de faire les comparaisons suivantes :

	Quantités mises	Quantités dosées
N° 1.	51.94	46.72
N° 2.	51.94	46.60
N° 3.	51.94	49.50
N° 4.	50.35	48.10
N° 5.	50.35	47
N° 6.	49.64	46.57
N° 7.	51.44	46.63
N° 8.	51.95	47.96
N° 9.	51.95	47.68
N° 10.	51.95	47.68
N° 11.	53.11	51.43

Nous pourrions donner encore d'autres exemples montrant bien que le nombre obtenu par dosage est toujours trop faible.

3° *Dosage de la gomme.* — En évaporant la dissolution obtenue et en épuisant la pellicule desséchée, on doit obtenir un résidu donnant le poids de la gomme ou des gommages contenus dans le vernis. Ce poids est toujours très inférieur à celui de la gomme employée en fabrication. Nous savons en effet que celle-ci peut perdre jusqu'à 25 pour 100 à la cuisson. Les chiffres obtenus en effectuant cette pesée sont extrêmement variables.

Voici quelques nombres déterminés sur des vernis connus :

(1) *Répertoire de chimie appliquée*, 1867, page 444.

(2) *Moniteur Quesneville*, janvier 1895.

		Quantités mises	Quantités dosées
	N° 1. . .	27.20	28.27 (?)
	N° 2. . .	27.20	14.08
	N° 3. . .	22.	14.30
(Zanzibar)	N° 4. . .	20.70	13.70
(Madagascar)	N° 5. . .	20.70	18.18
(Hauri)	N° 6. . .	20.70	22.40 (?)
(Brésil)	N° 7. . .	20.70	21.80
(Copal d'Afrique)	N° 8. . .	20.70	19.06
(Angola rouge)	N° 9. . .	20.70	13.72
	N° 10. . .	21.42	17.42
	N° 11. . .	23.94	20.84

Quant on veut examiner les gommes ainsi obtenues dans le but de déterminer leur nature, on se trouve en présence d'un problème absolument insoluble : les gommes ont été déjà profondément modifiées par la cuisson, mais comme nous avons déterminé les constantes de ces gommes, *après cuisson*, on devrait pouvoir, en se basant sur ces nouveaux nombres, déterminer la ou les gommes cherchées. Mais les manipulations analytiques elles-mêmes, le peu des dissolvants qui peuvent rester, font qu'on se trouve en présence d'une masse sur laquelle il est impossible de faire une détermination sérieuse.

Examen chimique général. — On peut examiner le vernis au point de vue de sa réaction : en agitant avec de l'eau, on ne doit constater aucune réaction acide. L'analyse des cendres (on en trouve très peu) fixera sur la nature des siccatifs employés en fabrication. Voici un exemple : dosage du plomb dans les cendres provenant de 10 gr. de vernis :

0 gr. 090 de sulfate de plomb

le vernis examiné contenait donc 6 gr. 15 de plomb par litre (quantité très forte).

On recherche la présence des huiles minérales par l'action de la potasse alcoolique : une saponification incomplète indiquera la présence de ces huiles.

Pour mesurer le degré d'oxydation d'un vernis, le Dr Fahrion (1) a proposé un procédé utilisant ce fait que les acides gras non saturés donnent, quand on les oxyde, des oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole, tandis que les acides gras saturés, ou leurs produits d'oxydation, sont solubles.

Essai pratique des vernis.

L'essai pratique des vernis doit être fait par un ouvrier peintre. On a proposé d'opérer en faisant des pellicules sur verre, uniformes comme dimensions en retenant le vernis dans un cadre d'épaisseur

déterminée, puis d'essayer l'élasticité et la résistance à l'aide d'un cylindre à arrêtes vives, chargé d'une masse additionnelle de plomb plus ou moins forte.

Le moyen le plus simple et le plus pratique pour essayer les vernis consiste à employer des panneaux en bois et en métal, panneaux préparés *exactement* comme on prépare les panneaux d'une voiture.

De cette façon, on aura en *petit* l'image exacte de ce qui se passera en *grand* chez le consommateur de vernis.

On voit ainsi immédiatement le brillant que prend le vernis soumis à l'essai et le temps nécessaire pour qu'il soit *pris* et complètement *sec*. En essayant le même vernis sur différents panneaux préparés avec des couleurs plus ou moins tendres, on verra également de suite si le vernis ne teinte pas les nuances délicates.

Quant aux différentes qualités que doivent posséder les vernis spéciaux, on peut également les reconnaître avec les panneaux. Prenons le vernis flatting, par exemple : dès qu'il sera sec on verra s'il se laisse bien polir, si on ne constate pas d'arrachement pendant le polissage et enfin si une fois poli le vernis ne repousse pas au gras.

Les panneaux de vernis pour intérieur seront conservés dans une salle spéciale ; ceux pour extérieur seront placés dans une cour, bien exposés au soleil. Tous seront examinés souvent pour voir comment ils se comportent avec le temps.

Ce n'est qu'après avoir fait ces essais généraux et les essais particuliers à chaque vernis, qu'un fabricant sérieux mettra en vente les vernis de sa fabrication qu'il aura reconnus parfaits sous tous les points.

Il peut arriver qu'on ait à porter un jugement hâtif sur la valeur d'un vernis au point de vue de sa *durée*. Voici alors comment on peut opérer : on fait un petit panneau et une fois le vernis sec on porte successivement le panneau à une forte température puis dans l'eau froide ; en répétant plusieurs fois ces brusques changements, si on ne constate aucun changement c'est que le vernis soumis à l'essai a beaucoup de chance d'être très durable.

Pour les vernis au four on doit faire l'essai exactement à la température et pendant le temps fixé. Cela a une grande importance car tel vernis séchant à 100° en 2 heures ne séchera pas complètement si la température n'est que 70°, par exemple, ou s'il n'est laissé à 100° que pendant une heure.

CH. COFFIGNIER.

(1) *Moniteur Scientifique*, mars 1892, page 195.

La fabrication des parfums synthétiques et artificiels

Par J. DESALME (suite)

Voir page 93.

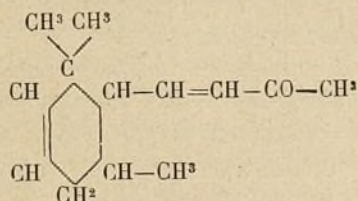
Irone. — Citral. — Ionone (Violette artificielle).

Jusque ces dernières années, le parfumeur n'avait à sa disposition pour les préparations à la violette que l'essence de racines d'Iris (Beurre de violettes. Essence concrète de violettes) et plus récemment l'essence de *Kostus*, provenant de la distillation de la racine de l'*Apotaxis Lappa* Decaisne.

L'étude de ces produits, entreprise par Tiemann eût pour résultat la découverte du principe odorant de ces essences et la reproduction synthétique du parfum de la violette.

Ce magnifique travail est un des plus beaux titres de gloire de cet illustre savant.

Il isola des essences citées précédemment un composé aromatique qu'il dénomma *Irone*, et le caractérisa pour une cétone de la constitution suivante :



Irone. — Ce composé possède donc la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}$.

Pour l'isoler de l'essence d'iris, on soumet celle-ci à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. En même temps que l'irone il passe un certain nombre d'acide volatils et d'éthers méthyliques de ces acides. Il se produit également un entraînement de petites quantités d'aldéhydes (principalement d'aldéhyde oléique) et d'alcools.

Les acides sont éliminés par agitation avec une solution aqueuse de soude et le liquide insoluble dans l'eau est soumis à l'ébullition avec une solution alcoolique de soude ou de potasse, afin de saponifier les éthers. On verse dans un excès d'eau et l'on entraîne par un courant de vapeur. L'irone passe dans les premières portions de liquide qui se condensent.

Pour la séparer complètement de l'acide oléique

qui l'accompagne, on fait sa phénylhydrazone en laissant en contact plusieurs jours l'irone brute avec son poids de phénylhydrazine.

Une distillation dans un courant de vapeur d'eau élimine les impuretés et la phénylhydrazine en excès ; on les retrouve dans le distillat.

L'hydrazone reste dans l'alambic.

On en régénère l'irone par ébullition avec l'acide sulfurique étendu d'eau.

L'irone pure bout à 144° sous une pression de 16 mm. de mercure, sa densité est de 0,939

Elle possède l'odeur caractéristique de la racine d'iris (Tiemann-Brev. 229, 684).

On peut également extraire l'irone des essences de *Kostus* (*Apotaxis Lappa*) et de *Caméléon Carlina Guiminifera* Lesson. (Cert. addit. à 229, 684. Les héritiers de Tiemann). En outre il est avantageux de traiter directement ces essences par une hydrazine aromatique telle que l'acide phénylhydrazineparasulfonique en présence de bicarbonate de soude.

L'hydrazone formée est, dans ce cas, soluble dans l'eau ; il est facile d'éliminer les impuretés par un battage à l'éther.

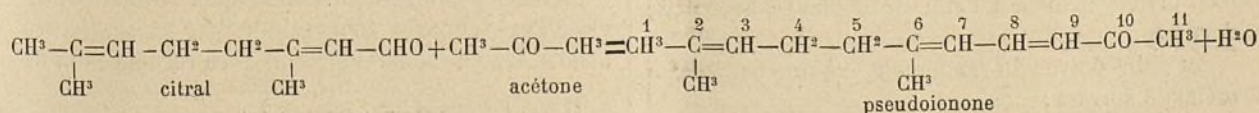
L'irone est isolée ensuite de la solution aqueuse ainsi purifiée, par addition d'acide et entraînement à la vapeur d'eau. (Les héritiers de Tiemann. *ibid*).

L'extraction de l'irone constitue un progrès considérable, en ce sens que l'on obtient un produit d'une finesse parfaite et d'une intensité extraordinaire, ce qui permet de préparer des parfums à la violette d'une qualité inconnue jusqu'ici.

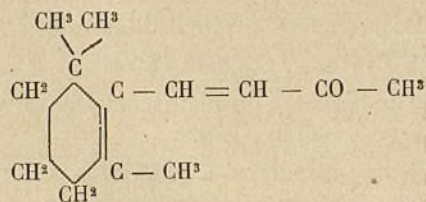
En continuant ses études sur la nature chimique de l'irone, Tiemann découvrit un isomère de celle-ci susceptible d'être préparé synthétiquement et possédant une odeur semblable. Il dénomma ce composé *ionone*.

Ionone. — Claisen avait montré que lorsque l'on agite un mélange d'une aldéhyde et d'une acétone avec une solution très étendue de soude caustique ou de tout autre alcali, on obtient un produit de condensation avec élimination d'une molécule d'eau.

Appliquant cette réaction au citral et à l'acétone, Tiemann obtint une nouvelle cétone, la pseudoionone



de formule totale $C^{13}H^{20}O$. Cette cétone soumise à l'action des acides s'isomérisé en une cétone cyclique que l'auteur a nommée *ionone*. Il y a soudure de la chaîne entre les atomes de carbone 2 et 7 et l'on obtient le composé suivant :



Ionone (Formule de Barbier et Bouveault).

Avant de décrire les procédés industriels employés pour l'obtention de l'ionone, il me faut ici ouvrir une parenthèse et décrire les propriétés et le procédé d'extraction du citral qui sert de matière première.

Citral. — Le Citral (diméthyl 2.6 — octadiène 2.6 — al 8). Lémonal de MM. Barbier et Bouveault est une aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ dont la constitution chimique est indiquée précédemment. Ce produit est un constituant de l'essence de citrons qui en contient en moyenne environ 7 1/2 0/0. Il existe également dans l'essence de Lémongrass (*Andropogon citratus* D. C.). (Verveine des Indes) qui en renferme 75 0/0 environ ainsi que dans l'essence de Verveine vraie (*Lippia citriodora*) qui en contient 65 à 70-0/0. C'est un liquide d'un jaune d'or possédant une odeur pénétrante et une saveur brûlante, de citron quand il n'est pas dilué.

Son poids spécifique est de 0,899 à 15°. A l'état pur il distille dans le vide sous une pression de 16 mm. à 116° et sous la pression normale à 228°-229° sans se décomposer.

Indépendamment de son emploi pour la fabrication de l'ionone, il est aussi d'un usage courant pour la préparation des liqueurs. Il a été découvert et lancé par la maison Schimmel et Co de Leipzig.

Les essences de citron contenant environ 7 1/2 0/0 de citral, il s'en suit que 75 gr. de ce produit peuvent remplacer 1 k. d'essence de citrons, en outre il offre l'avantage de répondre à tous les desiderata de solubilité.

Il ne faut pas cependant oublier que le citral est en partie dénué de cette « fraîcheur suave » qui caractérise une bonne essence de citron, aussi l'emploie-t-on principalement à l'état de mélange avec cette dernière.

Au point de vue du rendement comme parfum, le mélange suivant :

100 gr. de citral
1400 — d'essence de citron
1500 gr. de mélange.

s'est montré équivalent à 3000 gr. d'essence de citron, 15 gr. de ce mélange sont suffisants pour la préparation d'un hectolitre de liqueur de citron, qui reste limpide même lorsque l'essence ne renferme que 30 0/0 d'alcool. Cette solution de citral dans l'essence de citron, peut également servir à la préparation du sirop de citrons, où 20 à 25 gr. suffisent à bien aromatiser 100 k. de sirop.

Lorsque l'on consent à l'emploi du citral sans essence, la solution suivante est très recommandable

75 gr. de citral
925 — d'alcool à 950/0
1000 gr.

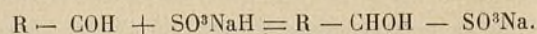
elle équivaut comme rendement à 1 k. d'essence de citron (1). Le citral ainsi employé permet la suppression de l'emploi si coûteux de l'essence de citron déterpénée.

La matière première industriellement employée pour l'extraction du Citral est l'essence de Lémongrass qui en renferme comme nous l'avons vu environ 75 0/0 ; il y est accompagné d'un peu de Méthylhepténone et de Géraniol, ainsi que d'une petite quantité d'une autre aldéhyde le Citronnellal.

L'essence est agitée avec son volume environ d'une solution très concentrée de bisulfite de soude. L'élévation de température qui se produit est combattue par une réfrigération extérieure au moyen d'un courant d'eau froide. L'émulsion liquide obtenue ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux confus que l'on abandonne pendant 24 heures. Une pression énergique de cette masse en sépare les impuretés liquides ; la purification est terminée par un lavage à l'éther.

La combinaison bisulfitique est dissoute dans l'eau, additionnée de potasse qui la décompose, et le citral ainsi obtenu est extrait au moyen de l'éther. Il peut servir tel quel à la préparation de l'ionone.

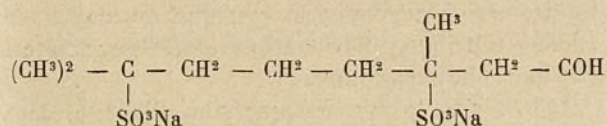
Cette extraction demande certaines précautions : ainsi que nous l'avons vu, elle est basée sur la propriété que présentent beaucoup d'aldéhydes aromatiques de s'unir au bisulfite de soude en donnant des composés d'addition de la forme :



R étant un groupement quelconque, aromatique ou gras. Ces composés sont scindés par les acides, les alcalis, les carbonates alcalins avec régénération de

(1) Ber. Schimmel Nov. 1896, p. 98.

l'aldéhyde employée. Mais lorsque l'aldéhyde contient dans sa chaîne une double liaison et c'est le cas pour le citral, il faut éviter que le bisulfite de soude ne renferme du sulfite neutre de soude, car il se produit un autre composé



le citral dihydrodisulfonate de soude « labile » que la soude caustique scinde il est vrai encore en citral et sulfite neutre, lorsqu'il est fraîchement préparé, mais qui se transforme au bout d'un certain temps à froid, et très rapidement à chaud en une modification dite « stable » que ni les carbonates alcalins, ni les alcalis caustiques ne décomposent plus (1).

De plus, lors de la mise en liberté du citral par un alcali, il faut éviter d'en employer un excès qui, sous l'action de la chaleur, décomposerait cette aldéhyde.

Le procédé de séparation du citral au moyen du bisulfite de soude fournit un produit contenant en petite proportion le dihydrure de cette aldéhyde : le *citronnellal*. Lorsqu'on veut séparer ces deux composés, il suffit de dissoudre la combinaison bisulfitique dans l'eau et de précipiter par le chlorure de baryum : la combinaison barytique du citronnellal se dépose. On extrait le citral des eaux-mères par addition de potasse et on épuise à l'éther. La combinaison barytique du citronnellal est agitée à froid avec de la potasse alcoolique, on filtre le précipité de sulfite de baryum et de potassium, on sature l'excès d'alcali par l'acide carbonique, on filtre à nouveau et après addition d'eau le citronnellal est enlevé par agitation avec de l'éther.

En opérant ainsi, M. Labbé (2) a isolé de l'essence de lemon-grass environ 6 0/0 de citronnellal et 70 0/0 de citral. M. Flatau (3) a, dans les mêmes conditions, extrait de l'essence de citronnelle, 25 à 30 0/0 de citronnellal et 2 à 5 0/0 de citral.

Ionone. — Maintenant que le mode d'extraction du citral nous est connu, nous allons étudier les procédés de sa transformation en ionone.

Nous avons vu précédemment que la condensation du citral et de l'acétone fournit une nouvelle cétone la *pseudoionone* que les acides transforment à chaud en une cétone cyclique, l'*ionone*.

(1) Tiemann Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 31, 3195 et suiv.

(2) Bull. soc. Chim. (III), 21, p. 97.

(3) Ibid., III, 21, p. 159.

Cette condensation s'effectue au moyen des hydrates alcalino-terreux ou alcalins.

On agite plusieurs jours un mélange de citral, d'acétone et d'une solution d'hydrate de baryte. Après extraction à l'éther et évaporation de ce dernier, on enlève le citral et l'acétone non combinés par un courant de vapeur d'eau, puis on soumet à la distillation fractionnée. La *pseudoionone* passe de 143° à 145° sous une pression de 12 mm. Elle est facilement altérable par l'action des alcalis et ne se combine pas avec le bisulfite de soude.

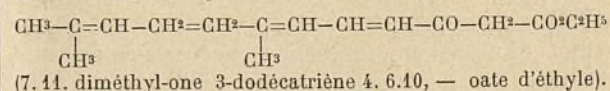
Pour la transformer en ionone on la chauffe plusieurs heures au bain d'huile avec 5 parties d'eau, 5 parties de glycérine, 0p 1 d'acide sulfurique jusqu'à l'ébullition du mélange. On lave le produit à l'eau, et décante la portion non soluble qui est soumise à la distillation fractionnée, la portion distillant à 125°-135° sous une pression de 12 mm. est recueillie.

On la purifie par son oxime ou son hydrazone (comme pour l'irone).

L'*ionone* pure distille à 128° sous la pression de 127 mm., sa densité est de 0.935. Elle possède une odeur fraîche de fleurs rappelant celle de la violette et de la vigne (1).

Au lieu d'opérer la condensation du citral et de l'acétone par un hydrate alcalin ou alcalino-terreux en milieux aqueux, on peut effectuer cette condensation par l'éthylate de sodium en opérant dans une solution de benzine (2).

Le citral se condense non seulement avec l'acétone, mais encore avec d'autres composés à fonctions cétoniques, entre autres l'*éther acétylacétique*. On obtient de cette façon le *pseudoionone carbonate d'éthyle* :



(7.11. diméthyl-one 3-dodécatriène 4. 6.10, — oate d'éthyle).

On mélange

116 parties de citral.

98 parties d'acétylacétate d'éthyle.

150 parties d'acide acétique glacial.

150 parties d'acétate de soude fondu.

150 parties d'acide acétique anhydre

et l'on chauffe 5 à 6 heures au bain-marie ; on épuise à l'éther ou au moyen de tout autre dissolvant.

La solution éthérée lavée avec une lessive de soude étendue pour éliminer toute acidité est soumise à la distillation pour enlever l'éther.

Le résidu est soumis à l'entraînement d'un courant de vapeur d'eau, d'abord modérément ; il passe le

(1) Tiemann Brev. 229, 683.

(3) Schwarz. Brev. 253, 473.

citral non entré en réaction. Lorsque son odeur est disparue, le courant de vapeur d'eau est accentué ; il passe alors le citralidène-acétylacétate d'éthyle (pseudoionone carbonate d'éthyle).

Ce composé, sous l'influence des acides, se transforme en éther éthylique de l'acide *ionone carbonique*.

Pour effectuer cette transformation il faut verser lentement, goutte à goutte, 1 partie de citralidène-acétylacétate d'éthyle dans 5 parties d'acide sulfurique concentré bien refroidi. Il faut avoir soin de ne pas laisser la température s'élever au dessus de 7°.

Le mélange, abandonné à lui-même pendant dix minutes est versé sur de la glace pilée.

On extrait à l'éther, évapore ce dernier, puis on soumet le résidu à la distillation fractionnée méthodique sous pression réduite.

L'*ionone carbonate d'éthyle* formé distille à 160° sous une pression de 117mm. ; son poids spécifique à 19° est de 1,0387.

Un chauffage de 10 à 15 minutes, au bain-marie, avec une solution de 1 partie de potasse dans 10 parties d'alcool, le saponifie. On ajoute de l'eau acidulée et on épuise à l'éther ; l'évaporation de ce dernier laisse l'acide *ionone carbonique* comme résidu.

Lorsque cet acide est chauffé un peu au dessus de son point de fusion, il se dégage de l'acide carbonique et il distille une huile qui est de l'*ionone* très riche en β *ionone*.

On peut également transformer l'acide *ionone carbonique* en *ionone*, en le chauffant lentement avec un excès d'un métal alcalin, tel que le sodium (1).

L'*ionone* présente deux isomères stéréochimiques l' α et le β *ionone*, nous ne nous étendons pas sur ce sujet qui n'a qu'une importance secondaire au point de vue industriel, car ces deux isomères possèdent exactement la même odeur, seules leurs constantes physiques varient.

L' α bout à 123-124° sous la pression de 11mm. ; sa semi-carbazide fond à 110-112°.

Le β bout à 127-128° sous la pression de 10 mm. sa semi-carbazide fond à 148°.

Au lieu de transformer le pseudoionone en *ionone* par isomérisation, on peut tout d'abord transformer le citral en *cyclo-citral* qui fournit directement l'*ionone* par condensation avec l'acétone.

Seulement on ne peut isomériser directement le citral ; il faut engager celui-ci dans une combinaison que l'on transforme en composé cyclique, puis

on élimine le corps en combinaison avec le cyclo-citral (1).

On prépare l'acide citralidène cyanacétique par condensation du citral avec l'acide cyanacétique ou ses sels ou éthers ; cet acide citralidène cyanacétique est isomérisé en composé cyclique, au moyen de l'acide sulfurique, puis on met en liberté le cyclocitral par une solution alcaline.

100 p. d'acide cyanacétique sont dissoutes dans 300 parties d'eau et on additionne cette solution de la lessive alcaline obtenue avec 300 parties d'eau et 80 parties de soude caustique ; à ce mélange on ajoute une solution de 180 p. d'alcool.

Après une courte agitation, le liquide d'abord trouble, s'éclaircit en même temps que sa température s'élève.

En acidulant, l'acide citralidène-cyanacétique se sépare sous la forme d'une huile qui cristallise peu à peu. On l'emploie tel quel pour la préparation du cyclo-citral. Par des cristallisations répétées dans un mélange froid de benzène et de ligroïne on pourrait l'obtenir sous forme de cristaux blancs fusibles à 121°-122°. L'acide citralidène cyanacétique est isomérisé par ébullition avec de l'acide sulfurique étendu.

L'acide cyclo-citralidène cyanacétique brut résultant de ce traitement est dissous dans une lessive alcaline et on élimine les impuretés par un lavage à l'éther de cette solution ; on précipite par un acide et l'on obtient un liquide sirupeux qui constitue l'acide cyclo-citralidène cyanacétique.

Pour préparer le cyclo-citral à partir de cet acide on en dissout la quantité provenant de 180 parties de citral dans une petite quantité de lessive alcaline. Cette solution est placée dans un appareil distillatoire et on y fait passer un énergique courant de vapeur d'eau en même temps qu'on y ajoute goutte à goutte une solution de 200 parties de potasse caustique dans un peu d'eau. Le cyclo-citral est entraîné, on le recueille dans l'huile condensée ; en distillant cette dernière dans le vide, on obtient une portion bouillant entre 80° et 110° sous la pression de 15 mm. qui constitue le cyclo-citral dans un suffisant état de pureté.

On facilite beaucoup la décomposition de l'acide cyclo citralidène cyanacétique en faisant intervenir dans la réaction de petites quantités d'oxydants faibles tels que le peroxyde de plomb le peroxyde de manganèse etc., etc.

La condensation du cyclo-citral avec l'acétone

(1) Strebel-Brev. 282, 757 (1898).

(1) Tiemann, Cert. addit. du 25 juillet 1898 et du 3 sept. 1898.

peut être effectuée avec un égal succès au moyen de différents agents alcalins.

On obtient de bons résultats en employant 50 p. de cyclo-citral brut, 100 parties d'acétone et ajoutant au mélange une solution de 5 parties de sodium dans une petite quantité d'alcool absolu. Le liquide limpide est abandonné 3 heures à la température ordinaire, puis neutralisé par un acide, tel que l'acide tartrique.

L'ionone est extraite par un entraînement à la vapeur d'eau. L'huile passant à la distillation est purifiée par un fractionnement dans le vide, on recueille la portion distillant entre 130°-140° sous 16 mm de pression. Cette ionone est très riche en β -ionone.

J. DESALME.

(A suivre).

Production du phosphore et des chlorures de carbone au moyen des fours électriques

Une intéressante installation d'industrie chimique vient d'être faite à Long Island city par un imprimeur américain M. le Dr Y. Machalske, chimiste très connu de l'autre côté de l'Atlantique.

Il a fait construire pour la C^{ie} Chimique anglo-américaine deux fours électriques condensateurs, pour la fabrication du phosphore jaune tiré directement des phosphates bruts, au moyen de la chaleur indense développée par l'arc électrique.

Nous allons sommairement décrire le four, que nous représentons en coupe, dans le sens vertical. Le four est formé par une sorte de chambre de 1 m. 42 de long sur 36 cent. de large et 55 cent. de hauteur, consistant en un creuset de charbon, enduit de manganèse calciné et d'un mélange spécial (1). A l'extérieur le four est enfermé par de la glaise et un revêtement de briques rouges.

Les électrodes sont placées au sommet et au fond du four ; elles sont larges de 12 centimètres et celle du haut à 2.50 de longueur ; cette dernière est mobile et au moyen d'un train d'engrenages, indiqué sur la figure, peut s'élever ou descendre à volonté.

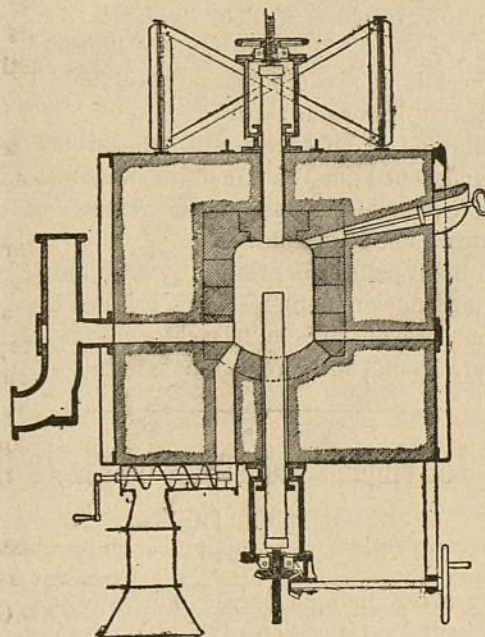
Au sommet du four est un appareil pour l'introduction du minerai. C'est une sorte d'entonnoir, ouvert à sa partie inférieure par une vis sans fin qui amène le minerai progressivement dans le four, au moyen d'une cheminée.

(1) Qui n'est pas décrit clairement dans l'organe où nous puisons ces renseignements, on suppose que c'est un mélange aimanté et à borax.

Les électrodes reliées au moyen de six câbles, avec deux transformateurs du type *Wahner's Electric Manufacturing Co* semblables à ceux utilisés aux chutes du Niagara pour la fabrication du carbure de calcium.

Chaque transformateur est pour 200 ampères, il est disposé de façon à pouvoir régler rapidement la chaleur du four, au moyen de 32 variations variant de 15 volts sur 2000 ampères à 60 volts par 1000 ampères.

Le courant alternatif fourni par l'usine de New-York est amené au moyen de canalisation.



Quand le courant passe en 5 minutes on atteint dans les fours une température de 3.870° centigrades, qui permet de fondre en 15 minutes 150 livres de phosphates de beunesce, consistant surtout en phosphates de calcium. Le phosphate décomposé laisse titrer les phosphates de phosphore qui sont condensés sous l'eau ; les résidus à l'état de magma sirupeux s'échappent par l'orifice inférieur du four.

L'extraction du phosphate est pour ainsi dire complète car les résidus de phosphore dans le magma n'excèdent pas 10/0.

L'opération est continue, car les produits inférieurs chassés, le four est prêt à recevoir une nouvelle provision.

Les vapeurs de phosphore condensées sont réunies le plus souvent sous la forme de fragments jaunes foncé. Retirés des condensateurs et traités par l'hypobromure de sodium, les impuretés sont enlevées,

puis le phosphore est moulé en bâtonnets de couleur jaune, presque blanc, et semi-transparents.

On assure que le phosphore jaune peut être produit par ce moyen au prix de 70 cent. le kilogramme, compris le coût du courant qui revient à 15 cent. par cheval-heure.

La production des chlorures de carbone au moyen de ces fours électriques, a été le sujet d'expérience du Dr Machelske et il a pu établir qu'en traitant par un sel moyen un mélange composé de sel, de charbon, de sable et en condensant les vapeurs, on obtient un liquide incolore, d'odeur agréable, d'un poids spécifique de 1,6, dans le point d'ébullition est à $\pm 77^{\circ}$ centigrades et qui peut être solidifié à 12° centigrades au-dessous de zéro.

Ce liquide est un tétrachlorure de carbone, beaucoup plus lourd que l'eau, mais inflammable, et possédant le pouvoir de dissoudre la graisse à un plus haut degré que le pétrole.

Comme il peut être produit, pour le four électrique en grandes quantités et sans grandes dépenses, on peut prévoir que le tétrachlorure de carbone trouvera bientôt une application étendue.

Les emplois industriels de l'azote atmosphérique

(Suite)

Nous avons indiqué précédemment les procédés permettant d'extraire l'azote de l'air soit sous forme d'azote gazeux, soit sous forme d'acide nitrique : ces procédés sont pour la plupart restés à l'état de simples expériences et leur emploi industriel n'a jamais été tenté, le besoin ne s'en étant jamais fait sentir d'une façon absolue.

L'industrie des sels ammoniacaux et celle des cyanures qu'il nous reste maintenant à étudier ont au contraire été l'objet de recherches beaucoup plus nombreuses, d'études beaucoup plus approfondies et des essais industriels ont été souvent mis en œuvre ; malheureusement les résultats n'ont pas toujours été couronnés de succès, ces insuccès ont des causes multiples au premier rang desquelles il faut certainement placer la difficulté des opérations ; chauffage énergique, mauvais rendement, etc. Nous avons suffisamment fait ressortir que l'état actuel de ces industries était précaire en France ce qui peut, dans une certaine mesure, expliquer la multiplicité des travaux entrepris sur ces questions. Pour les sels ammo-

niacaux, cependant, l'émulation n'a été que peu active et le nombre de brevets pris, bien qu'étant important, n'a pas encore fourni un procédé vraiment industriel ; il est vrai de dire que l'industrie des sels ammoniacaux n'est pas dans un état réellement inquiétant et bien que nous ne produisions pas la quantité de ces produits exigée par la consommation il n'y en a jamais eu disette absolue sur le marché ; si, à cette considération, on ajoute que le prix peu élevé des sels ammoniacaux exige pour une production synthétique rémunératrice que le procédé utilisé touche presque à la perfection, on conçoit facilement d'une part le peu d'empressement que les chercheurs ont mis à réaliser cette production synthétique de l'ammoniaque et d'autre part on s'explique encore plus aisément les nombreuses difficultés auxquelles ont dû être exposés les inventeurs qui ont tenté de résoudre ce problème.

Cependant des tentatives intéressantes ont été effectuées, le jour où la solution exacte sera trouvée n'est peut-être pas très éloigné : aussi, pour rendre un compte-rendu exact de tous ces travaux, nous indiquerons aussi complètement que possible les procédés auxquels on a eu recours pour fixer l'azote de l'air sous forme de sels ammoniacaux.

La fixation de l'azote atmosphérique sous forme de composés cyanés est certainement l'application dont les résultats ont été les plus heureux et cependant nous verrons au cours de cette étude combien il reste encore de chemin à parcourir pour arriver sinon à la perfection, tout au moins à l'utilisation industrielle pratique. L'évolution de cette intéressante industrie est des plus instructives et mérite certainement de fixer l'attention. Tout d'abord la production des cyanures, et c'est surtout du cyanure de potassium dont il est question, n'a pas eu grand intérêt, les emplois de ce sel étant des plus restreints ; aussi à cette époque, c'est-à-dire vers 1880-1885 n'avait-on aucun intérêt à modifier les procédés existants, néanmoins on savait déjà qu'il était possible de fixer l'azote de l'atmosphère sous forme de combinaisons cyanées, des procédés avaient même été indiqués mais ils n'avaient pour but que la préparation de l'ammoniaque par une méthode indirecte. Nous verrons en effet qu'il est possible de transformer l'azote des composés cyanés en azote ammoniacal par la vapeur d'eau.

Ce ne fut que plus tard, lors de l'emploi du cyanure de potassium dans le traitement des minerais aurifères, que la « question des cyanures » prit de l'extension et que l'on s'occupa activement de cette

fabrication : on reprit les anciens procédés, on les modifia mais on s'aperçut bien vite que la fabrication du cyanure de potassium ne pourrait avoir de développement désirable au moyen des méthodes de production alors en usage et des recherches furent entreprises pour transformer l'azote atmosphérique en cyanures. Il serait intéressant pour bien faire voir l'importance que prit cette question d'indiquer le nombre de brevets demandés et obtenus à ce sujet pendant ces dernières années, malheureusement nous n'avons pu nous procurer ces renseignements, cependant on pourra par comparaison se rendre compte de l'extension de l'industrie du cyanure de potassium lorsque nous aurons dit que, en Angleterre, il n'y eut que deux brevets pris par les inventeurs, en 1886, tandis que trente-trois furent pris en 1895 pour le même sujet, depuis cette époque ce nombre a dû certainement augmenter, la question devenant de plus en plus à l'ordre du jour.

En France, nous sommes malgré tout, loin en arrière de nos voisins Anglais et Allemands et comme nous n'avons pas comme ces derniers l'espoir de pouvoir retirer des sous-produits de la fabrication du gaz d'éclairage une quantité de produits cyanés nous permettant de figurer sur le marché, nous sommes obligés d'avoir un rôle passif jusqu'au jour où un procédé approprié nous permettra de lutter avantageusement contre la concurrence étrangère. Dans ces dernières années la question paraît même avoir atteint un maximum et les nombreux procédés imaginés se ressemblent beaucoup. Sans toutefois être la perfection, tous ou presque tous ils ont été tués dans l'œuf et à part quelques exceptions aucun n'a eu les honneurs de la pratique industrielle ; chose curieuse les causes de ces échecs sont en général semblables quelle que soit la méthode de travail utilisée.

A notre point de vue ce ralentissement, non pas dans le travail fourni mais dans le travail utile produit, doit avoir comme cause immédiate une connaissance insuffisante des réactions présidant à la formation du cyanure de potassium, nous nous étendrons du reste au cours de ce travail assez longuement sur cette question et peut-être pourrions-nous expliquer pourquoi en suivant les chemins actuellement battus les inventeurs s'exposent à voir leurs procédés subir le sort malheureux des nombreux essais que leurs prédécesseurs avaient tentés.

Toujours est-il que la fixation de l'azote atmosphérique sous forme de cyanure a depuis longtemps excité l'imagination des chimistes et nous indiquons aussi complètement que possible les divers

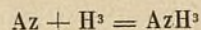
essais qui ont été tentés pour rendre pratique cette conception.

Ces considérations générales indiquées passons à l'étude des procédés de fabrication synthétique de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux.

AMMONIAQUE — SELS AMMONIACAUX

Les procédés pouvant permettre d'extraire l'azote de l'atmosphère et d'opérer sa transformation en ammoniaque peuvent se diviser ainsi :

1° Procédés directs de combinaison de l'azote et de l'hydrogène :



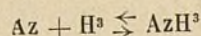
2° Procédés indirects par les cyanures : on fixe d'abord l'azote sous forme de cyanure que l'on décompose ensuite par la vapeur d'eau.

3° Procédés indirects par les azotures. On fixe l'azote de l'air sous forme d'azoture lequel traité par de l'hydrogène donne de l'ammoniaque en régénérant le métal initial.

Les méthodes fondées sur la première réaction n'ont donné jusqu'ici aucun résultat réellement pratique.

L'azote qui, dans les conditions ordinaires ne se combine pas avec l'hydrogène peut cependant être transformé en ammoniaque lorsque l'on soumet à l'influence de l'énergie électrique un mélange de ces deux gaz. Néanmoins, le rendement est presque insignifiant et le volume d'ammoniaque que l'on peut ainsi recueillir n'est pas assez conséquent pour permettre à ce procédé d'être pratique. Ce mauvais rendement n'est cependant qu'illusoire et en réalité il se forme une proportion notable d'ammoniaque mais l'énergie électrique utilisée pour cette combinaison agit également sur le produit formé pour le décomposer en ces éléments.

La réaction :



est donc inversible et suivant la nature et les qualités de l'énergie électrique employée il se produit dans les mélanges gazeux un état d'équilibre entre la quantité d'ammoniaque produite dans un temps donné et la quantité d'ammoniaque décomposée pendant le même temps.

On peut, il est vrai, obvier à cet inconvénient en absorbant l'ammoniaque au fur et à mesure de sa formation par un acide énergique, il n'y a plus, dans ces conditions, à craindre l'action décomposante du courant. Malgré ce léger avantage, tous les procédés imaginés sur des principes analogues n'ont pas donné

de résultat appréciable et ont été tous plus ou moins abandonnés.

On a également utilisé la propriété spéciale que possède la mousse de platine de favoriser certaines combinaisons pour produire l'ammoniaque au moyen de l'azote et de l'hydrogène gazeux ; de tous les procédés indiqués celui qui paraît être le meilleur est celui employé par la Société « l'Azote ». Voici en quoi il consiste. On produit séparément de l'azote et de l'hydrogène en faisant agir, dans des fours séparés, de l'air et de la vapeur d'eau sur du zinc en fusion ; l'oxygène se trouve absorbé sous forme d'oxyde de zinc et on obtient ainsi d'une part du gaz azoté pur et d'autre part du gaz hydrogène. Ces deux gaz sont alors mélangés et combinés en les faisant passer sur de la mousse de platine ; on peut, au lieu de mousse de platine, employer toute autre substance possédant des propriétés analogues comme le charbon platiné ou même la mousse de fer imprégné d'un sel de titane.

Comme il est difficile d'obtenir dans de bonnes conditions l'hydrogène nécessaire à ces genres de réactions on a souvent utilisé la vapeur d'eau comme source de ce gaz mais comme précédemment, il faut absorber l'ammoniaque au fur et à mesure de sa formation. C'est sur un principe analogue que se trouve fondé le procédé de M. R. de Lambilly (Br. allemand, L. 8482).

Ce brevet a pour objet la préparation de l'ammoniaque sous forme de composés définis au moyen des réactions réciproques que l'azote, l'hydrogène et la vapeur d'eau peuvent engendrer en présence de la mousse de platine. L'état de combinaison sous lequel est amené l'ammoniaque peut être soit le carbonate d'ammoniaque, soit le formiate d'ammoniaque suivant que le gaz absorbant est l'acide carbonique ou de l'oxyde carbone ; en pratique on obtient même un mélange de ces deux sels car on utilise le gaz d'eau (mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique). Ces gaz auxquels on a mélangé de l'azote sont amenés au contact de certaines substances poreuses comme la pierre ponce, le charbon de bois, le noir animal qui ont été platinés. Ces réactions se produisent à froid en présence de noir ou d'éponge de platine, cependant elles sont plus actives à des températures voisines des points de dissociation des sels, c'est-à-dire vers 40-60° pour le carbonate, et, 80-130° pour le formiate.

Les gaz mélangés passent dans des tuyaux remplis de corps poreux, chauffés aux températures indiquées, à leur entrée dans les tuyaux, ils sont saturés

de vapeur d'eau, soit par injection d'un filet de vapeur, soit par leur passage dans de l'eau chauffée à température convenable. A leur sortie de l'appareil, les gaz passent dans l'eau où les sels ammoniacaux se dissolvent : les gaz qui n'ont pas réagi sont rassemblés, et renvoyés une seconde fois dans l'appareil.

La solution des sels est distillée sur de la chaux. S'il s'y trouve du formiate d'ammoniaque, on obtient comme produit accessoire une solution de formiate de calcium, qui peut servir à la préparation de l'acide formique et de ses sels (*Monit. Scient.*).

Nous ne savons pas si ce procédé a été utilisé industriellement.

Tous les procédés basés sur la production indirecte des cyanures reposent sur les considérations suivantes :

Lorsque l'on fait passer, dans des conditions de température convenablement déterminées, un courant d'air sur du charbon en présence d'un alcali, il se forme un cyanure ; ce cyanure étant formé si on le traite par la vapeur d'eau tout l'azote qu'il contenait se trouve transformé en ammoniaque.

La production de l'ammoniaque se trouve donc intimement liée à celle des cyanures, comme nous traitons plus loin de la formation des cyanures nous indiquerons simplement ici que ce qui a rapport exclusivement à la deuxième partie de l'opération, c'est-à-dire à la production de l'ammoniaque.

C'est en 1840 que Newton fit breveter le premier un procédé permettant de fixer l'azote de l'air sous forme de cyanure, mais il ne s'occupe pas de la production subséquente de l'ammoniaque, du reste, son procédé était encore très imparfait et n'aurait pu donner de résultats réellement pratiques. Il faut arriver en 1862, pour trouver un procédé présentant quelques avantages et permettant de produire de l'ammoniaque par la décomposition des cyanures au moyen de la vapeur d'eau ; c'est en effet à cette époque que Marguerite et Sourdeval, firent breveter leur procédé. Le point caractéristique de leur méthode consiste dans l'emploi du baryte comme substance alcaline devant fixer le cyanogène formé. On prend du carbonate de baryte que l'on agglomère avec du goudron, le tout est ensuite chauffé dans un courant d'air, il se forme dans ces conditions du cyanure de baryum. Ce cyanure étant formé, on laisse abaisser la température vers 300°C ; on fait alors passer un courant de vapeur d'eau, on obtient de l'ammoniaque tandis que la baryte se trouvant régénérée à l'état de carbonate, pouvait servir ainsi

un grand nombre de fois. Dans la pratique ce procédé n'a pas donné de bons résultats.

Swindells en 1876, proposa un procédé dans lequel l'alcali était de la soude, on imprégnait de cette soude du charbon de bois puis on soumettait ce charbon de bois à l'action d'un courant d'air et de vapeur d'eau au rouge. L'ammoniaque ainsi obtenu provient comme précédemment de la décomposition du cyanure alcalin par la vapeur d'eau, mais dans ce procédé les deux réactions ont lieu simultanément.

En 1882, M. Mond reprit le procédé de Marguerite et Sourdeval avec les modifications suivantes. On forme un mélange de carbonate de baryte, de coke et de poix, ou de goudron et on confectionne avec ce mélange des briquettes de petites dimensions : on peut même pour rendre ces briquettes moins friables leur ajouter de la chaux ou de la magnésie. Ces briquettes sont chargées dans un four, divisé en trois étages, chauffé à 1.000° .

Après les avoir fait séjourner dans le compartiment supérieur, on les fait descendre progressivement jusqu'à la partie inférieure. L'opération dure de 4 à 6 heures et, pendant tout le temps du chauffage, on fait passer un courant d'azote dans la cornue. Le courant gazeux doit contenir le maximum d'azote et le minimum d'oxygène, de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

La masse, transformée en cyanure, est refroidie à 500°C , par un courant de gaz froids et traitée par la vapeur d'eau pour former de l'ammoniaque. Le gaz azoté est obtenu en faisant passer l'air sur de la tournure de fer portée au rouge. Le rendement pratique est de 50 0/0 du rendement théorique.

Nous ne savons pas si ce procédé a eu plus de succès que celui de Marguerite et Sourdeval.

Il arrive souvent que sous l'influence d'une température élevée, l'ammoniaque produit se trouve dissociée d'où il résulte un mauvais rendement : pour obvier à cet inconvénient, Bickmann et Thompson ajoutent aux matières en réaction 5 à 8 0/0 de sel marin, ou de chlorure de calcium avant de faire agir la vapeur d'eau ; il se forme ainsi du chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilise sans se décomposer.

L'*American Ammonia manufacturing Co*, a indiqué un procédé reposant toujours sur la préparation des cyanures dont voici les grandes lignes. Dans un four spécial, on introduit un mélange de gaz et d'air, ce dernier en quantité plus grande qu'il n'en faut pour la combustion, en présence d'un mélange de charbon et d'alcali, mélange tenu en mouvement continu

par des palettes. On chauffe de manière à produire des cyanures alcalins que l'on décompose ensuite par la vapeur d'eau, l'ammoniaque est recueillie dans des condenseurs et des scrubbers ordinaires.

Dans ces dernières années, la question est restée sensiblement stationnaire et les quelques procédés qui ont été indiqués ne sont guère plus avantageux que leurs aînés. Aussi nous ne citerons que les principaux.

Procédé Basset (brev. 638,637 ; 29 mai 1894-6 sept. 1894). Ce procédé n'est qu'une simple modification du procédé Marguerite et Sourdeval qui consiste à remplacer le baryte par de la chaux.

Enfin le procédé du Dr C. H. Mehner (Br. allemand M. 11709) utilise pour la production des cyanures le four électrique.

On chauffe au four électrique un mélange de charbon et d'alcali caustique, on carbonate en présence d'air. Le cyanure formé est entraîné en vapeur et condensé dans un réfrigérant convenable où il est soumis à l'action de la vapeur d'eau. Il se forme de l'ammoniaque et un mélange de charbon et d'alcali carbonaté qu'on emploie pour une opération suivante.

Les procédés du troisième genre consistent à fixer l'azote atmosphérique au moyen d'un métal pouvant faciliter l'absorber comme le bore, le titane, le magnésium, le baryum, etc., l'azoture ainsi obtenu est ensuite décomposé par un courant d'hydrogène, il se dégage de l'ammoniaque et le métal qui se trouve régénéré peut servir à une nouvelle opération.

Ces procédés ont eu également un certain développement, mais ils ont dû être tous abandonnés, le prix du métal utilisé étant trop élevé pour permettre une production avantageuse.

Whöler est le premier qui signala l'action de l'hydrogène sur l'azoture de titane. Tessié du Motay chauffe l'azoture de titane dans un courant d'hydrogène pour lui enlever l'azote et former de l'ammoniaque, puis il chauffe le titane ainsi régénéré dans un courant d'azote pour le retransformer en azoture.

L'azoture de magnésium a été également l'objet d'un certain nombre de recherches, principalement de MM. Rossel et Frank. En combinant par la chaleur le magnésium et le carbure de calcium et en faisant passer sur le résultat de cette combinaison un courant d'air, ils ont obtenu un azoture contenant près de 25 0/0 d'azote entièrement emprunté à l'air atmosphérique. Il suffit alors de traiter cet azoture

par l'eau pour qu'il dégage tout son azote à l'état d'ammoniaque.

La formation d'azotures a été observée avec beaucoup d'autres métaux, tels que le fer, le zinc, l'aluminium, le cuivre et le lithium qui absorbe l'azote même à froid.

Le bore est cependant de tous les métaux l'un des plus employés industriellement pour la production d'azotures. Le grand écueil que présente l'emploi de ce corps réside dans la haute température que nécessite la formation de l'azoture. Le principe de la méthode est toujours le même: faire passer un courant d'azote à la température voulue et décomposer ultérieurement l'azoture formé par l'action de la vapeur d'eau.

Cette dernière action, dans le cas du bore, a pour effet d'entraîner des proportions notables d'acide borique. D'une façon générale, du reste, on remarque que l'absorption de l'azote, théoriquement indéfinie va rapidement en décroissant, par suite des changements moléculaires qu'éprouvent les corps en expérience, sous l'influence des chauffes et des refroidissements successifs. Aucun des procédés fondés sur cette réaction n'est pour toutes ces raisons utilisé à l'heure actuelle.

En résumé, bien que la préparation synthétique de l'ammoniaque au moyen de l'azote atmosphérique ait été depuis longtemps l'objet de recherches des plus intéressantes la question n'est pas encore résolue et rien ne fait prévoir, pour l'instant du moins, que la solution de ce problème soit prochaine.

R. ROBINE.

CONGRÈS DU PÉTROLE

Rapports scientifiques présentés au 1^{er} Congrès International

Sur l'initiative du très distingué M. le Dr Dvorkovitz, rédacteur en chef de la *Petroleum Review* de Londres, le 1^{er} congrès international du pétrole a été réuni à Paris dans le courant de l'année 1900.

A la demande d'un grand nombre de nos lecteurs, nous continuons à la suite de la très intéressante communication faite à ce congrès par M. Venburger, une analyse de tous les rapports lus au congrès.

LE PÉTROLE DANS LE DÉPARTEMENT D'ORAN

Par Henry NEUBURGER (Suite)

Principaux gisements du département d'Oran. — Étude des produits

On peut considérer le système pétrolifère du département d'Oran comme formé de sept zones productives correspondant à sept plissements anticlinaux

d'une direction presque parallèle O. S.-O. — E.-N.-E. Ces zones nous les définissons dans notre rapport sous les noms suivants :

Au Nord du Chélif :

1^o Zone Sidi-Brahim : Renault.

2^o — Stidia : Aïn Zeft.

3^o — de Bel-Hacel.

Au Sud du Chélif :

4^o Zone de Blad-Teytouna.

5^o — Medjilla-Zemnora.

6^o — Kalaa-Sidi-Mohamed-ben-Aouda.

7^o — Aïn-Faress-Djebel-Menaouer.

1^o Zone Sidi Brahim-Renault

La direction de l'anticlinal auquel cette zone correspond est de N. 69° E. Presque dans toute son étendue le sommet d'affleurement de cette selle est caractérisé par l'helvétien (au nord pointements anciens gypseux, présence du cartennien; au sud, assises plus récentes, marnes du sahélien, plongée énergique dans cette direction). Cette zone est entièrement comprise dans le Dahra.

Points de suintement. — 1^o Sidi-Brahim; situé au bord du Chélif, beaucoup trop au sud de la zone pétrolifère. Plusieurs sondages d'une profondeur restreinte ont rencontré cependant des suintements provenant sans doute de fissures obliques. Densité du pétrole extrait en quantité minime 0,994;

2^o Oued-Yehir, en dessous du Marabout Sidi-Bel-Ouah; pétrole oxydé, provenant de gîtes que nous estimons peu profonds. Les suintements correspondent au sommet de l'anticlinal (terrain helvétique);

3^o Aïn-Tinouadaâ, même remarque que pour le précédent point (terrain cartennien).

2^o Zone Stidia-Aïn-Zeft

Direction de l'anticlinal correspondant. N. 69° E.

Points de suintement. — 1^o Télégraphe de Télamine, imprégnations goudronneuses (terrain pliocène, mais assises de peu de puissance);

2^o Pont de la Macta et village de la Stidia, anciens travaux rudimentaires, pétrole très oxydé;

3^o Source salée de El-Hadj-Brahim (sud de la zone), légères traces (?);

4^o Oued-El-Razzaz (Marabout de Sidi-bou-Bekur), suintements (?). Le terrain paraît favorable à la présence de traces d'huile qu'on nous a signalées, mais que nous n'avons pu toutefois observer *de visu* pendant la saison des pluies (terrain pliocène, au nord Sahélien);

5^o Aïn-Zeft, où six sondages furent tentés au sud et en dehors de la zone productrice. Le puits le plus

profond avait 416 mètres lorsqu'il atteignit des suintements assez forts pour produire quotidiennement une dizaine de barils de 150 kilogr. pendant une durée de plusieurs mois. Cette production d'une huile très oxydée (densité 0,924), ne pouvait provenir que d'une poche remplie par suintements obliques et non de la couche originaire ;

6° Oued-Tharria (Marabout Sidi-Abd-el-Kader-Zegnoun), terrain pliocène à l'affleurement ;

7°, 8° et 9° Aïn-Tazouta, Sidi-Moul-el-Gorma, Oulad-Lakredar. Ces trois places n'ont pu être visitées par nous. Nous ne les citons que pour mémoire ;

10° Kef-el-Ham (terrain helvétien). Un sondage peu profond a produit un fort dégagement de gaz combustibles.

3° Zone de Bel-Hacel

La zone, ou plutôt le point pétrolifère de Bel-Hacel a une direction divergente de celle des grands anticlinaux de la région N. 42° E. ; elle correspond à un plan de rupture nettement déterminé (monoclinasahélien).

Suintements au pied du Marabout de Sidi-Bou-Ratem. Pétrole très oxydé et très lourd, densité : 0,989.

4° Zone de Blad-Teytonna

Direction de la zone, N. 72° E.

Traces pétrolifères à l'Oued-el-Lourz et à Aïn-el-Guetar (kilomètre 41) ; terrain cartennien.

5° Zone Medgilla-Zemnora

Direction de la zone, N. 75° E.

Le cartennien est la caractéristique des anticlinaux pétrolifères de cette partie de l'Algérie ; les 5° et 6° zones affectent en plusieurs points la forme de sillons ou de fissures comprises entre des assises de terrains anciens, disposition commune avec les champs d'huile de Galicie.

Traces pétrolifères observées ; 1° Djebel-Toua-Kas ; terrain helvétien ;

2° Djebel-Bouziri (Douar Foïdia) ; terrain cartennien ;

3° Djebel-Dardar ; terrain helvétien ;

4° Aïn-Ibrahim ; base de l'helvétien ;

5° Aïn-el-Bir ; terrain cartennien. Ici le terrain se trouve fortement imprégné. Le sillon pétrolifère s'est rétréci vers Medgilla et la selle plonge au nord et au sud assez énergiquement pour ne laisser à l'exploitation qu'une zone de 250 mètres à peu près de large ;

6° Medgilla (terrain cartennien, très puissante assise de marne), nombreux sondages entrepris à des profondeurs minimales n'excédant pas 70 mètres. Suintements dans un grand nombre de puits. Densité moyenne du pétrole : 0,810. Actuellement, à Medgilla, on se dispose à forer, au moyen du système canadien, un puits de grande profondeur. L'emplacement choisi pour ce puits correspond au sommet de l'anticlinal.

Deux autres puits sont forés en dehors de la zone pétrolifère exploitable ; l'un d'eux dépasse actuellement 300 mètres, l'autre, entrepris avec des appareils défectueux malgré leur poids et leurs dimensions (ce sont les mastodontes du forage), ne pourra guère parvenir avant des années aux grandes profondeurs ;

7° Oued-Bou-Seffir, cote 317 (terrain cartennien) ;

8° Douar Saïda (terrains quaternaires recouvrant directement le cartennien) ;

9° Bled-Naïma (affleurements de cartennien et suintements de peu d'importance) ;

10° Ravin de Mustapha-ben-Ismaïl ;

11° Ravin de l'Oued-Tilde, à 1.500 mètres environ au sud de l'anticlinal (fissures obliques) ;

12° Oued-Djidionia (Marabout Sidi-Abd-el-Kader-Guerboussa). La zone pétrolifère de Medgilla-Zemnora a été reconnue par nous sur une longueur de 110 kilomètres environ.

6° Zone Kalaa-Sidi-Mohamed-ed-ben-Aouda

Direction de la zone, N. 81° E.

De toutes les zones que nous avons eu mission d'explorer, celle-ci semble, par la nature de ses affleurements, qui se rapproche de la base des terrains tertiaires, et aussi par le pendage énergique de ses couches en plusieurs points, être celle dans laquelle on pourra trouver l'huile à une moindre profondeur.

Traces pétrolifères observées : 1° Kaudrat-m'taa-Abd-Allah (Sud de Tiliouanet) ; terrain cartennien ;

2° Ravin de Messila, branche secondaire de la zone, d'une direction de N. 42° E., exactement la même que celle observée à Bel-Hacel et dans son prolongement direct. Ce pli anticlinal paraît avoir été affecté par la même dislocation que celle observée à Bel-Hacel. Le terrain se compose de marnes helvétiques grises, sous lesquelles apparaissent les marnes plus foncées du cartennien. Cette zone secondaire s'appuie au Nord-Est sur le calcaire tortonien et va aboutir, en diminuant progressivement de puissance, sur les flancs, du Kaudrat-m'taa-Argoub-el-Teïzna. Depuis 1898, on a tenté quelques recherches par des moyens rudimen-

taires. Une dizaine d'excavations, dont la plus profonde ne dépasse pas 100 mètres, ont été creusées dans le terrain imprégné par suintements. Le pétrole est d'une densité normale de 0,850 environ.

Actuellement, deux sociétés se disposent à entreprendre des forages dans cet endroit où, concurremment, un appareil canadien et un appareil du système Raky doivent être mis en action ;

3° Ravin de M'taa-el-Issery (terrain cartennien) ;

4° Oued-Bou-Feroudj (terrain cartennien) ;

5° Sidi-Mahomed-ben-Aouda ; anticlinal secondaire se dirigeant vers le Nord, dans une direction récurrente de celle de Bel-Hacel. Terrain nummulitique (schistes gris cendre entremêlés irrégulièrement de grès recouverts vers le Nord de poudingues au Djebel-Fed-M'Harar. La densité du pétrole provenant des suintements de ce dernier endroit est normale (0,811) ;

6° Kandrati-Bou-Krelal ; terrain helvétien, au contact du crétacé ;

7° Djebel-Ben-Rouana.

7° Zone Aïn-Faress-Djebel-Menaouer

Le temps nous a fait défaut pour explorer la région de Mascara, mais étant donnée la configuration géologique du pays, rien ne s'opposerait à ce que l'on rencontre du pétrole au Sud. D'après les renseignements que nous avons recueillis, nous pourrions, *a priori*, conclure à l'existence d'un alignement pétrolifère dont les jalons principaux seraient : Aïn-Faress, Sud de El-Bordj, Nord du Djebel-Menaouer. Une question qui se pose est à résoudre, c'est de savoir si cette zone s'incurve vers le Sud pour suivre les terrains tertiaires de la haute Mina. Très rapidement, nous avons visité les environs de Fortassa, puis ceux de Tiaret, sans découvrir de signes absolument probants.

Nous considérons cette hâtive prospection comme devant être refaite ; son importance est, selon nous, très grande, surtout en ce qui concerne les relations qui pourraient exister à travers le département d'Alger entre les gisements oranais et ceux du Sud de la province de Constantine.

Étude des produits

Nous l'avons dit, nous considérons en thèse générale les terrains formant la base du tertiaire (grès inférieurs de l'helvétien, du cartennien, schistes et grès de l'écoène, grès, calcaires et sables nummulitiques), comme pouvant contenir différents horizons de pétrole, dont les plus riches se trouveraient à la base.

Dans les assises supérieures on n'a rencontré jusqu'à ce jour que des suintements, quelquefois (comme à Aïn-Zeft) des poches, dont le pétrole démontrait par sa nature même, privée de produits légers, le long cheminement fait depuis la couche véritablement productrice.

La nature du pétrole peut, dans ce cas, être considérée comme une véritable indication de la distance qui sépare le point de suintement de la couche productrice. Il s'ensuit que, presque toujours, les pétroles de surface se trouvent plus lourds que ceux que l'on obtient en profondeur ; si un puits est foré en bonne place, à mesure de l'avancement, il sera très facile d'observer cette règle. A ce titre, le tableau suivant, concernant des échantillons que nous avons recueillis en différentes places, doit être soigneusement médité. Il montrera, entre autres choses, que, dans les terrains qui se rapprochent le plus de ceux que nous indiquons comme pétrolifères, la densité des huiles décroît. Tandis que dans ceux qui, même à proximité de pointements de terrains anciens et même volcaniques (dans le Dahra, par exemple), mais éloignés de la base des terrains tertiaires, les pétroles présentent tous les signes d'un long cheminement.

C'est encore là un argument en faveur des théories que nous énoncions au commencement de cette étude, et que la lecture du tableau suivant rendra palpable :

D'après ce tableau, tous les pétroles provenant de terrains supérieurs au cartennien, c'est-à-dire tous les pétroles des zones situées au Nord du Chélif (Macta, Mostaganem et Dahra), présentent les caractères d'huiles lourdes, goudronneuses, pâteuses aux plus hautes températures de l'Algérie.

On a souvent objecté que la nature du pétrole trouvé dans la région du Dahra était non seulement impropre au traitement industriel, mais encore présageait un gîte de minime importance.

Ce pétrole dont nous avons recueilli plusieurs échantillons est lourd, goudronneux, pâteux aux plus hautes températures du climat d'Algérie. Tel qu'on le recueille à la surface et aussi aux points profonds où l'on a atteint des fissures obliques ou même horizontales de suintements, il paraît en effet, à cause de sa consistance, difficilement exploitable par sondages. Son peu de fluidité est un obstacle au jaillissement et même au pompage.

Mais avant tout, selon nous, on doit considérer cette huile comme un pétrole de surface, un pétrole absolument oxydé privé de la majeure partie de ses

N ^{os} D'ORDRE	PROVENANCE DE L'HUILE	NATURE GÉOLOGIQUE DU TERRAIN	CARACTÈRES PHYSIQUES							COMPOSITION CHIMIQUE				FACTEURS INDUSTRIELS				
			Densité à + 15°	Etat naturel	Couleur	Odeur	Evaporation en 1 mois à + 15°	Point d'ébullition	Point de solidification	C.	H.	O.	Az.	Huiles légères et pertes	Huiles lampantes	Huiles lourdes	Huiles paraffinées	Mazout ou résidus
1	Aïn-Zeft	Helvétien	0,971	Pâteux	Noir	Peu pron.	faible	+ 162 ⁹⁰	- 1,20	78	7,4	14	0,9	3,50	13,50	32	29	22
2	Sidi-Brahim	Sahélien	1,016	»	Noir-brun	»	»	+ 158	- 1 ⁰	81	6	10,9	2,4	5,50	11	29,50	29	23
3	Bel-Hacel	»	0,989	»	»	»	»	»	- 4,40	»	»	»	»	»	»	»	»	»
4	Medgilla (surface)	Cartennien	0,835	Liquide	Brun-vert.	Sulfurée inf.	49 0/0	+ 144	- 13,5 ⁰	83	9,50	7,50	traces	6	50,50	45	9,50	26
5	— (42 m.)	»	0,795	Très Liq.	»	Non désag.	49 0/0	+ 94	- 16 ⁰	82	11	7	»	7	53	13	3	24
6	— (56 m.)	»	0,794	»	Verdâtre	»	34 0/0	+ 81	- 17,40	80,5	13	6,5	»	9,50	56,50	7,50	3	23,50
7	Messilla (surface)	»	0,842	Liquide	»	»	17,50/0	+ 110	- 11 ⁰	84,05	9,50	6	bases	5,50	48	16	4	26,50
8	— (98 m.)	»	0,830	»	Noir	Fort et éth.	21 0/0	+ 93	- 12 ⁹⁰	82,50	12	5,50	9	5,50	54	12,50	4	24
9	Sidi-Mahomed (surf.)	Nummulitique	0,811	»	Brun-vert.	Non désag.	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

composants légers et ayant pour ainsi dire subi une distillation complète lors de son cheminement.

En effet, l'oxydation dans les pétroles provient d'un contact plus ou moins prolongé avec l'atmosphère ou avec des produits oxygénés qu'il peut rencontrer dans le sein du globe. Tels sont les produits résineux ou asphaltiques (pétrolène $C^{20}H^{32}$ et asphaltène $C^{30}H^{32}O^2$). il faut donc admettre que la proportion d'oxygène croît jusqu'à une certaine mesure dans le pétrole par suite de son exposition à l'air ; il y a déperdition correspondante dans la proportion d'hydrogène et même de carbone. Cette propriété explique pourquoi l'huile ménérale après une plus ou moins longue exposition à l'air perd une partie de son pouvoir calorique.

Le phénomène que nous énonçons et dont nous voyons un exemple dans le Dahra, nous avons eu l'occasion de l'étudier à Sloboda (Galicie).

Dans un pétrole de ce gisement et un échantillon de Çal (pétrole goudronneux) de même provenance, mais suintant de fissures éloignées des gites, et que l'on peut considérer comme une simple transformation asphaltique du premier échantillon, nous avons trouvé les éléments suivants :

Çal de Sloboda :

Densité à 0° 0,881

Carbone.	84,98 pour 100
Hydrogène	12,35 —
Oxygène.	2,75 —

Pétrole de Sloboda :

Densité à 0° 0,937

Carbone.	82,44 pour 100
Hydrogène	6,21 —
Oxygène.	11,35 —

Les expériences de laboratoire viennent aussi corroborer nos dires. Engler et Bock en soumettant à l'action d'un courant d'air du pétrole neutralisé et bouillant ont obtenu une oxydation particulière, un produit résineux contenant de l'acide butyrique.

Favorisées par la présence d'un alcali, ces réactions ont produit de l'acide carbonique et de l'eau.

Du travail de forage

En général, le travail de forage a été, jusqu'à ce jour, fort mal compris en Algérie. Si des prospections imparfaites n'avaient pas été la cause initiale des insuccès qui ont arrêté l'essor de l'industrie pétrolière en Algérie, le manque d'outils adéquats à la recherche du pétrole aux grandes profon-

deurs auraient également préparé, même dans les meilleures places, de grandes désillusions que le dépit aurait fait attribuer à la stérilité d'un sol dont la richesse pétrolifère transpire même à la surface.

Pour comprendre le discernement qu'il faut, dans les terrains oranais, apporter au choix d'un appareil de sondage, il suffit de considérer la nature même de ces terrains. Ce sont en majeure partie des couches molles adhérentes au trépan, et excessivement bouillantes (argiles et surtout marnes), qui nécessitent de fréquents tubages et, partant, de fréquentes diminutions de la dimension des trépans, qui, bien avant le niveau où l'on peut prévoir la présence du pétrole, se trouvent réduits à leurs plus faibles dimensions, sans qu'il soit possible de poursuivre le travail. Voilà la cause générale qui a causé l'abandon de tous les sondages entrepris en Algérie, au-dessus de 450 mètres.

Il existe trois remèdes à cet état de choses : 1^o l'emploi de fortes machines de sondage rapide permettant d'entreprendre un puits à fort diamètre initial et de lutter par la vitesse de perforation contre les éboulements en tubant et en ne perdant du diamètre qu'à la dernière extrémité ; 2^o l'emploi du sondage à circulation d'eau, luttant contre les éboulements par un curage continu du trou de sonde ; 3^o l'emploi très onéreux du tubage vissé en colonne pleine à l'aide de ciseaux élargisseurs ou de trépans excentriques.

H. NEUBURGER.

L'Industrie du pétrole au Canada

Par M. John D. Noble, Délégué du Canada

J'ai fait d'abord la remarque qu'en Europe on possède fort peu de données sur l'industrie pétrolifère au Canada, parce que les produits qui y sont traités sont absorbés par les besoins du pays, toujours croissants, et auxquels le naphte brut, extrait de quantité de plus en plus importante ne peut suffire. Tout au plus les deux tiers de la consommation canadienne peuvent être couverts par le pétrole indigène, le reste étant importé des Etats-Unis.

On a découvert des gisements à Gaspé, dans l'Est du Canada, et les géologues en assurent l'existence sur les rives du fleuve Mackenzie, mais l'auteur confine son étude à la région, qu'il a plus spécialement connue, par suite des entreprises où il est engagé depuis 34 ans.

La région la plus riche en pétrole est située dans la partie de la presqu'île la plus fertile connue, comme le jardin du Canada, et comprise entre les grands lacs

Huron et Erie dans les comtés de Lambton, Kent, Middlesex et Essex, et plus spécialement dans la commune de Enniskillen, dans le comté de Lambton et la province d'Ontario.

Dans cette commune il y a deux districts producteurs d'huile, dont l'un mesure 4 milles de largeur sur 9 milles de longueur, au centre duquel se trouve la petite ville de Pétrolia de 5.000 habitants, dont presque tous se consacrent à l'extraction du pétrole brut ; l'autre district est à 8 milles au sud de Pétrolia, où se trouve le village de « Oil Spings (sources d'huiles) et comporte deux mille puits.

On a également découvert des gisements dans les communes de Plympton, Sarnia, Dason et Euphemia, qui comportent 1.000 puits, ce qui pour le comté de Lambton permet d'estimer le nombre des puits montant à 10.000.

Bothwell, Dutton et diverses localités dans les comtés limitrophes fournissent aussi du pétrole.

La couche d'huile à Pétrolia se trouve dans un filon rocheux de 10 pieds d'épaisseur environ et à 460 pieds de profondeur.

A Oil Springs, Daron, Euphemia, Bothwell, on a rencontré la couche d'huile à 375 à 400 pieds de profondeur.

Les puits sont forés au Canada au moyen de tiges de sondes et les ouvriers sont devenus si habiles dans le maniement de ces outils, qu'une semaine de travail continu (jour et nuit), suffit à un entrepreneur pour forer un puits de 475 pieds de profondeur, les frais de ce forage étant de 20 livres.

Au cas où on obtient un bon puits, les frais du matériel nécessaire au pompage sont de 50 livres ; mais si le rendement du puits était insuffisant, on déplace le matériel facilement, et on ne perd que les frais du forage, c'est-à-dire 20 livres.

Ce dernier cas est d'ailleurs extrêmement rare dans les champs pétrolifères de Pétrolia, où les puits forés suffisent amplement à rémunérer largement le capital engagé.

Le matériel comporte 275 pieds de tubes en fonte de 4 5/8 inches de diamètre, en tronçons de 18 pieds de longueur vissés bout à bout et fixés dans le puits pour empêcher l'envahissement par l'eau et les marnes (Soap-Stone), ainsi que 465 pieds de tubes de fer de 1 1/4 de diam. destinés au pompage et terminés par un corps de pompe en cuivre de la capacité d'un baril, pourvu à sa base d'une soupape à bille.

A l'intérieur de ce système de cubage se trouve une tige de piston de 3/8 inch de diam. et de 465

pieds de longueur, raccordées à une valve à bille supérieure, qui sert à pomper l'huile.

En général, l'huile entraîne un peu d'eau salée, qui se dépose dans les tanks, d'où on la soutire et l'huile est alors prête à l'embarquement.

On dispose un tank (réservoir) pour plusieurs puits, dont en moyenne on fore trois par acre (4046 m. carrés) de terrain.

L'huile décantée est chargée à bord des wagons-citernes, contenant chacun 80 barils ou directement envoyée par réseau des pipe-lines.

Une Compagnie, dont la raison était The Petrolia Crude oil and Tanking Company, qui existait il y a quelques années, possédait un réseau s'étendant aux principales exploitations.

Cette compagnie se chargeait, pour un prix minime du transport de l'huile aux raffineries ou délivrait des acceptances de magasinage à vue.

Le magasinage de l'huile était opéré dans des tanks souterrains à l'abri du feu.

Ces tanks souterrains sont en général circulaires et de capacités variables suivant besoins. L'argile bleue, de consistance cireuse, dont la couche s'étend à une profondeur de 100 pieds environ, dans cette région du Canada, est particulièrement convenable au revêtement de ces tanks, par son imperméabilité à l'huile et à l'eau.

Des ouvriers très experts creusant ces tanks, en dressent bien les parois, les rendant bien unies avec leurs instruments et ensuite les cerclent de bois de pin de Canada, en revêtant soigneusement les joints. — L'épaisseur des segments employés au cerclage est de 1 pouce, la largeur de 5 pouces et la longueur de 3 à 4 pieds suivant la capacité du tank. — L'assemblage en est établi à joints raccordés. Ce revêtement de bois prévient tout éboulement éventuel de l'argile.

Les dimensions de ces tanks sont en général de 30 pieds de diamètre et de 60 pieds de profondeur comportant une capacité de 8.000 barils de 35 gallons impériaux.

La couche d'argile cireuse ne se rencontre qu'à 20 pieds de profondeur au-dessous d'un dépôt alluvien riche formé par divers végétaux, chute des feuilles des arbres depuis une longue période d'années. Les parois des tanks traversant ce dépôt, sont revêtues à partir du niveau du sol jusqu'à la couche d'argile cireuse, de cette argile qu'on remonte du fond et cela sur une épaisseur de 1 pied, revêtues sur toute l'épaisseur ainsi maçonnée d'argile, de cercles de bois de 2 pouces d'épaisseur.

Les tanks obtenus sont absolument étanches et

absolument imperméables à l'huile, même après un séjour de 10 ans ; en outre, l'huile ainsi conservée est à l'abri du feu, qui a causé tant de désastres avec les huiles emmagasinées dans des tanks en fer.

Le pétrole brut du Canada est de couleur vert foncé, de densité 32° à 37° Baumé. Sa valeur marchande est actuellement 7 shillings par baril de 35 gallons impériaux, pris en gros à la source même et son prix de revient est de 2 shillings.

Il n'y a pas de puits jaillissants au Canada ; toute l'huile produite est pompée.

L'huile brute distillée donne un rendement de :

5 0/0 de Benzine

42 0/0 d'huile lampante.

Après la distillation des huiles lampantes, on injecte de la vapeur dans la chaudière pour entraîner les vapeurs lourdes, qui condensées sont livrées au commerce comme huile à gaz ou comme combustible liquide. Le résidu des chaudières constitue un goudron très riche en paraffine, d'où on extrait ce produit pour la fabrication des bougies.

On fabrique aussi des huiles lubrifiantes d'excellente qualité et en ce cas le résidu de distillation constitue un très bon combustible très riche en carbone.

Les puits ont en général un diamètre de 4 1/2 pouces et une profondeur de 475 pieds. — A 460 pieds on atteint le filon rocheux qu'on torpille à la nitroglycérine et met ainsi à jour le gisement pétrolier.

Les puits sont très rapprochés les uns des autres, et grâce à leur peu de profondeur, leur pompage peut être effectué dans des conditions très économiques, une machine à vapeur de 25 chevaux suffisant à cette opération pour 200 puits environ.

Ceci est obtenu au moyen de volants à balanciers commandant des excentriques fixés aux pitons de chaque puits.

La machine actionne le premier volant horizontalement en va-et-vient, ce dernier entraînant le volant suivant, et ainsi de suite.

Les leviers qui commandent les pistons de pompe, fixés excentriquement aux volants, symétriquement et en nombre égal par rapport à l'axe de rotation déterminent un mouvement à double effet : une moitié subissant la descente par l'effet de son poids assure l'ascension de l'autre moitié, de façon que la machine n'a plus qu'à fournir l'énergie nécessaire à actionner le balancier et à vaincre les frottements.

La fabrication et l'exportation des appareils de forage du Canada par Oil Well Supply Company de

Petrolia, pour creusage de puits artésiens est une industrie appelée à un grand développement, car le frêne blanc du Canada convient particulièrement à ce but et de nombreux puisatiers et mécaniciens habiles ont été envoyés de Petrolia avec le matériel complet de forage dans toutes les parties du monde, soit pour forage de puits à l'huile en Galicie, à Sumatra, à Bornéo, soit pour creuser des puits artésiens en Australie.

Le matériel complet de forage comprenant l'ensemble de sondes nécessaires au forage d'un puits de 4 1/2 inches de diamètre et 500 pieds de profondeur comprenant la machine et la chaudière coûte environ 400 livres. Ces tiges mesurent 36 pieds de long, chacune pourvue à l'extrémité d'un filetage mâle et à l'autre d'un filetage femelle, pour leur raccord. Ces tiges de sonde raccordées sont fixées à un trepan en fer, mesurant 36 pieds de long et 3 1/2 inches de diamètre, pourvu d'un sabot en acier destiné à la rupture du roc, par la descente du système, maintenu à l'intérieur du serrick au moyen de chaînes mues par un treuil.

Ce dernier est commandé par un système de poulies actionnées par la machine. La descente se fait par le poids de l'outillage.

Le foreur tourne les sondes de temps à autre de façon à ce que l'orifice creusé soit circulaire. Quand le trepan s'émousse, on le remplace en faisant remonter au niveau du sol, l'ensemble des tiges de sonde, en le dévissant et revissant un autre.

Pendant le sondage il s'est amassé dans le puits du sable et des débris de roche, qui empêchent l'action directe du trepan,

Il faut donc procéder de temps en temps au curage du puits. On le pratique au moyen de la pompe à sable ; c'est une sorte de cylindre creux en fer galvanisé, pourvu à sa partie supérieure d'un contre-fort et à sa partie inférieure d'une soupape à tige, qu'on descend dans le puits. Le poids des sondes force ce cylindre à se remplir et le gravier le remplissant, par son poids referme la soupape on remonte le cylindre, le vide, le redescend jusqu'à curage complet. Connaissant la longueur de chaque tronçon de soude, le sondeur connaît la profondeur du puits foré d'après le nombre de tronçons employés.

Il y a quelques soudes courtes destinées à raccorder le système au treuil.

La constitution géologique de la région oléifère est de nature calcaire surmontant une couche de grès de 5 à 10 pieds d'épaisseur, imprégné d'huile.

A la surface le sol du pays est des plus fertiles ; à

cette couche de terre convenable à la culture, succède si on étudie la coupe de la région, une couche d'argile bleue de 100 pieds environ, qui est creusée au moyen d'une grande tarière (Auger), ce qui, vu sa consistance peut être fait en une journée. On rétablit un coffrage octogonal de 10 inches de diamètre et le forage proprement dit commence. On atteint la couche calcaire de 40 pieds d'épaisseur, à laquelle succède celle des marnes (soapstone), semblable à la stéatite, de 135 pieds, ce qui fait 275 pieds en tout, à tubér avec tubes en fer de 4 5/8 inches de diamètre. Ensuite on atteint le calcaire moyen de 15 pieds d'épaisseur, les marnes inférieures de 40 pieds d'épaisseur et le calcaire supérieur de 130 pieds, ce qui fait une profondeur totale de 460 pieds, point où apparaît la couche rocheuse, sur une épaisseur de 5 à 10 pieds, qu'on torpille, en plaçant la cartouche de nitroglycérine à 15 ou 20 pieds au-dessous du niveau supérieur de la couche rocheuse, de façon qu'elle se trouve au fond d'une poche à 10 pieds au-dessous de la partie inférieure de cette couche.

Des fois de grandes quantités d'eau salée apparaissent au-dessous du roc torpillé, dont on intercepte l'arrivée par tamponnage.

Un grand avenir s'offre à l'industrie pétrolifère canadienne.

Jusqu'à ce jour, un capital de 20.000.000 s'environ a été engagé dans les entreprises pétrolifères d'Ontario, depuis 30 ans environ, capitaux fournis surtout par des Canadiens et des Américains ; mais les demandes en pétrole augmentant sans cesse, de nouveaux capitaux seraient désirables, non pour faire face aux besoins locaux en huile, mais pour développer le marché d'exportation.

Les gisements du comté de Lambton par leur richesse, grâce aux conditions très économiques de forage et par conséquent au bas prix de revient de l'huile, grâce aux cours élevés du brut constituent le placement le plus productif pour des capitalistes.

D'après des données certaines, le prix de revient du baril du brut, à l'embouchure du puits revient à 50 cents., les prix moyens de vente pendant les 6 derniers mois, étaient de \$ 1,72 par baril.

Le rapport de M. Alfred R. C. Selweyn C. M. G., F. R. S., directeur du contrôle géologique du Canada, conclut en disant que le Canada, par sa richesse en huile était à même d'approvisionner la consommation pendant une période indéfinie d'années.

Aucun impôt, ni droit ne sont perçus au Canada pour cette industrie.

La surface du sol produit en abondance du blé, de l'avoine, du froment, du foin, tandis que de multiples puits entourent ces champs fertiles, pompant l'huile à une profondeur de 460 pieds.

(A suivre).

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

La relation entre la composition chimique et le pouvoir calorifique des combustibles

Pour la détermination de la capacité des chaudières et des machines à vapeur, il est utile de connaître le pouvoir calorifique des combustibles. Aussi cette détermination commence-t-elle à être adoptée dans l'ensemble des réactions d'essai.

La détermination par l'expérience peut se faire scientifiquement et rigoureusement par le calorimètre de Berthelot, tout comme elle peut l'être par des moyens plus simples avec une approximation suffisante pour les besoins de la pratique.

Dans la *Zeitschrift des Vereines deutsch-er Ingenieure* Bunte parle de ses expériences de plusieurs années. Il s'est efforcé de déterminer s'il y a une relation entre la composition chimique des combustibles et leur pouvoir calorifique. Il paraît qu'une telle relation existe au moins pour la houille, le coke et les briquettes. Pour les lignites et la tourbe cette relation n'aurait été constatée que dans peu de cas.

Pour le calcul on se sert de la formule abrégée de Dulong :

Pouvoir calorifique = $81C + 290\left(H - \frac{O}{8}\right) + 25S - 6W$,
C, H, O, S et W étant les 0/0 de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, de soufre et d'eau.

Les résultats d'essais de plus de 76 échantillons de combustibles sont classés en une table avec l'indication de la composition chimique, du pouvoir calorifique qui a été déterminé par l'expérience et de celui qui a été obtenu par le calcul.

Le véritable caractère des houilles se présente surtout dans le pouvoir calorifique et la composition chimique de la substance susceptible de brûler, c'est-à-dire la houille moins les cendres et l'eau. Aussi les tables en question donnent-elles également les valeurs calculées pour la substance susceptible de brûler.

L'expérience a permis de constater qu'en général le pouvoir calorifique augmente avec la teneur en carbone.

L'effet utile brut d'une chaudière, c'est-à-dire

l'expression de la chaleur totale cédée est représenté sous la forme la plus simple par le quotient $\frac{T-t}{T}$

où t est la température des gaz qui s'échappent de la cheminée et T la température initiale du foyer. On peut déterminer cette valeur T par le calcul d'après la teneur en acide carbonique des gaz de la cheminée. Cette teneur ainsi que la température sont déterminées expérimentalement. Il y a des incertitudes en ce qui concerne la détermination dans les gaz de la fumée des particules incomplètement brûlées, contenant du noir de fumée, des carbures d'hydrogène et de l'oxyde de carbone. La quantité des composés gazeux de la fumée a une influence sensible sur la perte de la chaleur ; c'est ainsi qu'une teneur de 0,2 0/0 en volume d'oxyde de carbone par kilogramme de charbon brûlé et pour 30 mètres cubes de gaz de chauffage produit des différences en ± 120 (?) centimètres cubes.

Pour la détermination exacte de ces (?) petites quantités d'oxyde de carbone, il convient de faire brûler environ 10 litres des gaz de la fumée sur de l'oxyde de cuivre et de peser l'acide carbonique formé.

Par les résultats des nombreux essais de Bunte, on voit qu'en variant les conditions de la hauteur du combustible sur la grille et qu'en ayant peu de tirage, on arrive à perdre beaucoup du pouvoir calorifique.

E. ACKERMANN.

BIBLIOGRAPHIE

Les Industries Céramiques, par E. AUSCHER et C. QUILLARD, Ingénieurs des Arts et Manufactures. 1 vol. in-16 de 280 pages avec 33 figures, cartonné. (*Encyclopédie industrielle*). Prix 5 francs.

M. Auscher vient de publier, en 2 volumes de l'*Encyclopédie Industrielle*, un Traité de Céramique qui expose toutes les connaissances acquises sur cette industrie dont l'Exposition de 1900 a été l'apothéose. M. Auscher a longuement étudié les spécimens exposés par tous les pays et son livre est au courant des découvertes les plus récentes.

Le 1^{er} volume est consacré à la *Technologie générale de la Céramique* : classification des poteries, argile, feldspaths, kaolins, quartz, craie, pâtes et couvertes, outillage céramique, séchage et cuisson, fours d'essais, décorations des poteries, colorants céramiques.

Le 2^e volume est consacrée à la *Technologie spéciale des diverses industries céramiques* : terres cuites, tuiles, briques, faïences, grès et porcelaines.

Voici un aperçu des matières traitées dans ce deuxième volume :

Histoire de la céramique. — Poteries non vernissées poreuses. — Terres cuites. — Briques. — Tuiles. — Tuyaux. — Jarres. — Cuviers. — Alcarrazas. — Pots à fleurs. — Pipes en terre. — Filtres. — Carreaux. — Poteries vernissées à pâte poreuse. — Poteries lustrées. — Faïences stannifères. — Majoliques. — Faïences à vernis transparents. — Faïences de Deck. — Couvertes. — Faïences fines. — Poteries vernissées à pâte non poreuse. — Grès. — Porcelaines. — Porcelaines dures. — Porcelaines de Sèvres. — Porcelaines ordinaires. — Porcelaines orientales. — Porcelaines tendres. — Porcelaines non vernissées à pâte non poreuse. — Grès non vernissés. — Biscuits.

Les plantes tinctoriales et leurs principes colorants par V. THOMAS.

Cet aide-mémoire fait suite aux « Matières colorantes Naturelles » du même auteur que nous avons signalé à l'attention de nos lecteurs dans le numéro de mai de la *Revue de Chimie Industrielle* et c'est avec intérêt que nous avons attendu l'apparition de cette seconde partie du travail de M. Thomas, dont la préface du volume faisait pressentir la prochaine publication.

Poursuivant l'enchaînement de la classification des colorants naturels dans son premier volume, M. Thomas achève dans ce second volume l'étude des colorants naturels par l'examen :

- 1) Du groupe de l'antraquinone,
- 2) Colorants de constitution partiellement présumée (bresiline, hématoxyline),
- 3) Colorants divers,
- 4) Glucosides.

L'auteur a séparé l'étude de la bresiline et de l'hématoxyline du chapitre des colorants divers estimant très justement que leur importance industrielle comportait une analyse séparée.

L'ouvrage dans son ensemble est au courant des travaux les plus récents et présente un résumé très clair de nos connaissances actuelles, encore fort incomplètes sur les colorants naturels.

M. Thomas a omis l'étude de l'indigo, se référant à l'aide-mémoire spécialement consacré à ce colorant.

Nous nous permettrons toutefois d'exprimer un regret, celui de constater une lacune dans le travail si consciencieux de M. Thomas, lacune que l'auteur aurait pu facilement combler : si la partie stereo chimique et extraction sont fort bien développées ; par contre les caractères chimiques le sont un peu laconiquement à notre gré ; de même le caractère encyclopédique aurait gagné si le côté des applications avait au moins dans ses parties les plus importantes fixé l'attention de l'auteur.

Il est vrai que le cadre de l'ouvrage limitait les développements qui font défaut, mais qui tout en nous privant de leur aperçu en un ensemble, n'enlèvent rien de la valeur de l'œuvre de M. Thomas, et nous ne saurions mieux dire,

qu'en lui assurant une bonne place dans notre bibliothèque à côté de l'ouvrage de Nietzki sur la « Chimie des matières colorantes ».

N. Ch.

« Über die Viscose » par B. M. MARGOCHES.

Nous signalons à nos lecteurs cette brochure qui résume nos connaissances actuelles sur « la Viscose », au point de vue chimique, fabrication et application et dont les curieuses propriétés intéresseront bien des branches de l'industrie par les nombreux emplois dont ce produit nous paraît susceptible.

N. Ch.

Analyses nécessaires au chimiste métallurgiste suivies d'une méthode générale d'analyse qualitative et d'une étude des travaux pratiques effectués dans un laboratoire par MM. Joseph CADET et Georges RODICQ.

Cette monographie des procédés analytiques du chimiste métallurgiste, résume surtout les travaux que ce dernier est appelé à effectuer dans l'industrie sidérurgique.

Avec un éclectisme assez judicieux, les auteurs ont établi une sélection des méthodes les plus pratiques à leur avis et en décrivant minutieusement le *modus operandi*.

Toutefois dans les analyses citées de quelques minerais autres que ceux de fer, peut être cet éclectisme prêterait quelque peu à critique au point de vue des procédés préconisés ; néanmoins il a le mérite de guider le jeune chimiste dans le dédale des nombreuses méthodes docimasiques et certainement il sera un *memento* utile pour ce dernier.

La 2^e partie de l'ouvrage consacrée à l'analyse qualitative est clairement exposée et nous paraît présenter un tableau d'ensemble bien compris. Le chapitre des essais par voie sèche est bien résumé et nous ne saurions trop recommander au jeune métallurgiste débutant de bien se l'assimiler ; leur application intelligente, en bien des cas abrégera l'analyse qualitative d'un minerai.

La 3^e partie est consacrée à quelques conseils pratiques qui ne sont pas inutiles. lorsque par une transition subite le chimiste quittant l'Ecole se retrouve dans l'industrie où fort souvent il peut être appelé à organiser le service d'un laboratoire.

Dans son ensemble l'ouvrage se lit facilement et sera lu utilement.

N. Ch.

BREVETS D'INVENTION

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

307 403 — 14 janvier 1901. — Morris et Smith. — Perfectionnements aux machines à broyer les olives et à en séparer les noyaux.

- 302 750 — 10 janvier 1901. — Arledter. — Certificat d'addition au brevet pris, le 3 août 1900, pour procédé de fabrication de colle de résine.
- 307 039 — 11 janvier 1901. — Société Deutsche Amerikanische Maschinen Gesellschaft. — Machine à travailler les peaux.
- 307 122 — 15 janvier 1901. — Dongados. — Machine, dite cylindreuse, à chariot pour la petite peau.
- 307 187 — 17 janvier 1901. — Société Lepetit, Dollfus et Gausser. — Procédé de tannage et teinture simultanée des peaux.
- 307 359 — 23 janvier 1901. — Fauchaux. — Fabrication de l'acide chlorhydrique, de sulfates quelconques et de divers produits chimiques, comme sous-produits.
- 307 473 — 25 janvier 1901. — Société Von Glenck, Kornmann et Cie. — Procédé d'épuration des eaux salines.
- 307 477 — 25 janvier 1901. — Schmidt. — Appareil pour l'épuration des eaux industrielles.
- 407 488 — 26 janvier 1901. — Rojat. — Nouvel appareil à filtration à simple ou multiple effet et à grand rendement.
- 290 159 — 22 janvier 1901. — Simon frères. — Certificat d'addition au brevet pris, le 21 juin 1899, pour procédé de décoloration et de clarification des extraits tanniques.
- 302 618 — 21 janvier 1901. — Brochet et Ranson. — Certificat d'addition au brevet pris, le 31 juillet 1900, pour procédé électrolytique de fabrication de la baryte hydratée.
- 307 424 — 24 janvier 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de nuances orangées résistant au lavage et à la lumière.
- 306 655 — 16 janvier 1901. — Société Jean Rod. Geigy et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris, le 27 décembre 1900, pour procédé pour la fabrication de matières colorantes contenant du soufre, dérivées de la métatoluylenediamine.
- 307 247 — 21 janvier 1901. — Bielefeldt. — Nouvelle charge pour amorces et capsules fulminantes de toute nature.
- 307 351 — 23 janvier 1901. — Nouveau lubrifiant perfectionné et son procédé de fabrication.
- 307 481 — 25 janvier 1901. — Theulier. — Nouveau procédé d'extraction du parfum des fleurs par effleurage.
- 307 260 — 21 janvier 1901. — Paul. — Procédé pour récupérer les agents dissolvants des solutions de caoutchouc.
- 307 344 — 23 janvier 1901. — Jasset et Cinqualbre. — Nouveau produit pour le nettoyage des cuirs, du linoléum, des surfaces peintes à l'huile, etc...
- 307 294 — 8 janvier 1901. — Thibault. — Perfectionnements à la distillerie des tubercules.
- 307 243 — 19 janvier 1901. — Iscovesco. — Procédé de raffinage et de stérilisation du beurre.
- 307 302 — 22 janvier 1901. — Société W. S. Nott Company. — Appareil pour tendre le cuir.
- 307 563 — 28 janvier 1901. — Société The Bishop White Lead Corporation Limited. — Perfectionnements dans la conversion du blanc de plomb en pâte à l'huile.
- 307 572 — 29 janvier 1901. — Bonafède. — Mastic hygiénique destiné à être appliqué sur les parquets, dit « *Paris-Miroir* ».
- 307 611 — 29 janvier 1901. — Paramore. — Méthode et appareil pour produire, traiter et utiliser le gaz chlore.
- 307 625 — 30 janvier 1901. — Société dite : International Acheson Graphite Company. — Procédé de fabrication du graphite.
- 307 688 — 31 janvier 1901. — Gaubert. — Perfectionnements dans la préparation des bioxydes alcalino-terreux.
- 307 743 — 2 février 1901. — Bachrach. — Procédé de fabrication d'une masse de celluloid étant incombustible.
- 307 554 — 28 janvier 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de tétra et de polyoxynaphtaline et leur application en teinture.
- 307 719 — 1^{er} février 1901. — Société dite Actien Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de fabrication de matières colorantes directes pour le coton.
- 307 740 — 1^{er} février 1901. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Procédé pour la production de colorants nouveaux dérivant de l'acide amidonitrosalicylique.
- 307 568 — 26 janvier 1901. — Landsiedl. — Appareil de distillation et de refroidissement avec écoulement en retour.
- 397 545 — 28 janvier 1901. — Von Schlichtegroll. — Procédé pour purifier l'alcool au moyen du froid et de la filtration.
- 307 587 — 5 janvier 1901. — Hengstenberg. — Procédé de conservation et de stérilisation d'aliments ou toutes autres matières.
- 307 734 — 1^{er} février 1901. — Riegel. — Procédé de préparation d'un lait artificiel constituant un produit alimentaire qui convient plus spécialement aux diabétiques.
- 307 784 — 4 février 1901. — Justice. — Procédé perfectionné pour la fabrication et la préparation d'amides alcalines.
- 307 814 — 28 janvier 1901. — Dutton. — Procédé et appareil pour le traitement des composés chimiques dans le but de les oxyder ou de les élever à un plus haut degré d'oxydation.
- 307 855 — 5 février 1901. — Pfeleiderer. — Appareil pour effectuer, dans la distillation continue, le fractionnement continu et automatique des liquides et la rectification partielle des portions séparées.
- 307 951 — 4 février 1901. — Chanal-Maissiat. — Nouvelle application du celluloid.
- 307 960 — 8 février 1901. — Kronstein. — Procédé pour rendre les objets de toute nature résistants à l'humidité et aux agents chimiques.

- 294 447 — 1^{er} février 1901. — Jaubert. — Certificat d'addition au brevet pris, le 18 novembre 1899, pour procédé de préparation d'hydrates de bioxyde de sodium et leur emploi.
- 307 912 — 6 février 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants anthracéniques acides variant du bleu au vert.
- 307 797. — 4 février 1901. — Doughty. — Perfectionnements apportés aux moules employés dans la vulcanisation des articles en caoutchouc creux ou autres.
- 296 450 — 23 janvier 1901. — Kronstein. — Certificat d'addition au brevet pris, le 24 janvier 1900, pour procédé de fabrication de vernis, baumes et résines.
- 303 372 — 2 février 1901. — Lejeune. — Certificat d'addition au brevet pris, le 30 août 1900, pour carbonificateur.
- 307 949 — 7 février 1901. — Jacquemin. — Procédé et produit destinés à faciliter les fermentations des jus de mélasses.
- 307 930 — 7 février 1901. — Jacquemin. — Procédé de préparation et mode d'emploi d'une levure fermentant à haute et à basse densité, à haute et à basse acidité, et à haute et basse alcoolité.
- 296 750 — 30 janvier 1901. — Barbet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 1^{er} février 1900, pour perfectionnements aux appareils de rectification continue des alcools.
- 307 806 — 5 février 1901. — Demantké et Salentey. — Nouveau système de coudreuses pour glonflement et mise en couleurs des peaux en passeries.
- 307 998 — 9 février 1901. — Société Gebrüder Forstreuter. — Procédé pour hydrater des oxydes, en particulier des terres alcalines.
- 308 025 — 11 février 1901. — Weil. — Procédé pour obtenir de la saponine des marrons d'Inde.
- 308 076 — 12 février 1901. — Michel, Wilhelm et Richard. — Appareil perfectionné à l'électrolyse des chlorures alcalins en solution au moyen d'une cathode de mercure.
- 308 090 — 9 février 1901. — Monnet. — Procédés pour la conservation des dissolutions des diamines aromatiques.
- 308 109 — 13 février 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production dans des appareils en fer d'acide sulfurique exempt de fer.
- 308 170 — 15 février 1901. — Raison commerciale, Deutsche Gold, U. Silber Scheide Anstalt vorm, Rösler. — Procédé de préparation de la cyanamide et de ses composés.
- 308 178 — 16 février 1901. — Lawry. — Procédé pour la fabrication de couleurs d'une composition nouvelle.
- 308 210 — 18 février 1901. — Tixier. — Procédé économique et rationnel de préparation d'extraits solubles dans l'eau des principes solubles des substances résineuses ou de leurs dérivés pyrogénés.
- 308 000 — 9 février 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants disazoïques, au moyen d'acide m-diamido phénolsulfonique, susceptibles d'être chromés sur la fibre.
- 308 033 — 11 février 1901. — Société anonyme des produits Fried, Bayer et Cie. — Procédé pour la préparation des nouvelles matières colorantes boriques.
- 243 316 — 2 février 1901. — Société Farbenfabriken vorm Fried, Bayer et Cie. — Certificat d'addition au brevet pris le 3 décembre 1894, pour procédé pour la préparation d'acides sulfoniques de nouvelles matières colorantes dérivant de l'anthraquinone.
- 308 153 — 15 février 1901. — Klimont. — Procédé pour la fabrication du beurre artificiel (beurre de margarine) ou d'autres graisses alimentaires, similaires au beurre, ne contenant pas d'azote et se conservant facilement.
- 308 054 — 12 février 1901. — Flather. — Perfectionnements à la fabrication du vernis.
- 308 048 — 12 février 1901. — Richter. — Perfectionnements apportés aux préparations alimentaires ainsi qu'aux procédés de conservation des aliments.
- 308 150 — 14 février 1901. — Julien. — Nouveau procédé pour la fabrication de lait riche en crème, ou autre corps gras analogue.
- 308 237 — 18 février 1901. — Société anonyme « Le lait » — Procédé de traitement du lait en vue de le conserver à des états définis.
- 308 044 — 12 février 1901. — Falkenstein frères. — Perfectionnements dans les procédés de fabrication du cuir artificiel.
- 308 124 — 18 février 1901. — Hoch. — Appareil pour sécher le cuir verni à l'aide d'air traité avec une lessive de potasse etc., et de l'acide sulfurique.
- 308 352 — 21 février 1901. — Schmidlin. — Fabrication de produits solides ou liquides antiseptiques, à base de saccharine ou autre corps analogue, à pouvoir sucrant élevé.
- 299 616 — 13 février 1901. — Martin. — Certificat d'addition au brevet pris le 25 avril 1900, pour un perfectionnement apporté à la fabrication de la baryte caustique anhydre.

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. BARNEAUD & C^{ie}.

Offres et Demandes de l'Industrie Chimique

La ligne : 1 fr. — La première insertion est gratuite pour nos abonnés.

OFFRES

Le nouveau propriétaire d'une **usine hydraulique** de 16 à 20 chevaux, située dans chef-lieu Sud-Ouest, à usage tannerie et vernisserie, installation et outillage mécanique complets, pouvant marcher de suite, ayant eu nombreuse clientèle, louerait ou, au besoin, s'associerait avec industriel de sa partie. — S'adresser Ferdinand JEAN, faubourg Saint-Denis, 17.

Vaste et magnifique usine d'**ACIDE OXALIQUE**, la mieux située de la Belgique, à remettre avec matériel à des conditions très avantageuses. — Ecrire aux initiales G. G., 121, poste restante, Gare du Nord à Bruxelles.

A louer, force hydraulique 30 chv. sur canal Escaut près gare marchandises avec bâtiments d'usine 4 étages, habitation, dépendances. — S'adresser à M. Cacheux à Valenciennes ou 10, rue Ernest-Renan à Paris.

DEMANDES

Jeune homme, ancien élève Ecole industrielle, 19 ans, dispensé service militaire, très bonnes références, apte à se mettre au courant industrie quelconque (connait dessin et électricité) cherche situation d'avenir. S'adresser à M.-E. Pozzi-Escot, chimiste, Malzéville (M.-et-M.).

Un jeune homme, libéré du service militaire, connaissant le russe, l'allemand et l'anglais ayant des notions générales de Chimie industrielle demande un emploi en France ou à l'étranger. S'adresser à M. E. Bulard, 24, rue du Dragon, Paris.

PETITES NOUVELLES

Petroleum Institute

Il vient d'être fondé sous ce nom, à Londres, un Institut, destiné à compléter l'enseignement dans toutes les branches de la science se rattachant au pétrole, et qui comprendra trois sections : chimique, de l'ingénieur et industrielle. — La direction de ces diverses sections sera confiée aux spécialistes les plus autorisés en la matière. — L'Institut comprendra :

- 1^o Un laboratoire chimique et mécanique :
Analyse et essais des huiles et des nombreuses applications industrielles ;
- 2^o Section de l'ingénieur :
Opérations de forage. — Construction de raffineries ;
- 3^o Exposition permanente :
Coupes géologiques de divers gisements pétrolifères.
Méthodes d'extraction et de raffinage des huiles ;
Transport des huiles.
Appareils d'application et d'emploi du pétrole ;
- 4^o Bibliothèque et archives :
Ouvrages traitant le pétrole et ses applications, périodiques, cartes, etc.

Les laboratoires seront ouverts le 15 juin 1901.

Les cours commenceront en octobre.

Le nombre des étudiants à admettre étant limité, les auditeurs sont priés de s'inscrire sans retard.

Pour tous renseignements, tels droits d'inscriptions, etc., s'adresser, à M. le Dr Dworkovitz, 16, Devonshire Chambers, Bishopsgate Street Without, London, E. C.

SOCIÉTÉS SAVANTES

Comité central de commission permanente du Congrès du pétrole

Séance du 6 avril (Présidence de M. Edouard Lipmann, ex-président de la Société des Ingénieurs civils de France).

M. Henry Neuburger, secrétaire, donne lecture de la correspondance dans laquelle se trouve une lettre de M. le professeur Zaloziecki, membre de la commission et chef de groupe pour la Galicie. M. le professeur Zaloziecki expose un programme grandiose et très rationnel pour la fondation d'une école spéciale à l'enseignement technique pétrolier. Cette question reste réservée pour le prochain congrès de Bukarest.

M. Paul Dworkovitz, chef de groupe pour l'Angleterre, rappelle que dès l'année dernière, il fit des démarches pour créer à Londres un Institut du pétrole. Cette création est déjà passée à la période d'exécution, différents spécialistes et professeurs choisis parmi les plus éminents ont été conviés à participer à un ensemble de 36 conférences qui seront données dans un local mis à la disposition de l'Institut par la Chambre des communes.

Après un échange d'observations entre MM. Georges Lesueur, Blazy, Lippmann et Neuburger, il ressort que la solution définitive de l'enseignement technique de l'industrie du pétrole serait celle donnée par M. le professeur Zaloziecki, qui sera appuyée par tous ceux qui ont le souci de l'avenir de cette industrie, mais qu'en l'état actuel de la question, il importe de se rallier à la proposition si pratique de M. Dworkovitz.

2^o M. Blazy exprime le vœu que les conférences de l'Institut du pétrole de Londres soient sténographiées et, le plus possible, répandues par les journaux techniques du monde entier. A ce sujet, M. Neuburger fait remarquer que les principaux pays du monde, sauf la France, ont pu avoir *in extenso*, dans leurs journaux techniques, les rapports produits au Congrès du pétrole.

3^o M. Albert Blazy soumet à la Commission une proposition tendant à étudier les procédés de M. Marboutin sur l'emploi de la fluorescéine aux études géologiques des gites pétrolifères. Il fait entrevoir des applications possibles pour constater les communications souterraines par les eaux contenues dans les gisements. Ce mode d'étude serait certainement susceptible de donner des renseignements bien précis ; il est, en tous cas, d'une application très facile.

Le secrétaire,

H. NEUBURGER.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHONE

Anciennement GILLIARD, P. MONNET et CARTIER

Société anonyme au capital de **6.000.000** de francs

Siège social : **LYON**, 8, Quai de Retz

Succursale : PARIS, 14, rue des Pyramides.

USINES { SAINT-FONS (Rhône).
LA PLAINE (Suisse).

Succursale : NEW-YORK, 92, Reade St.
(FRIES BROS).

Matières Colorantes

—O—

**COULEURS D'ANILINE
DE RÉSORCINE
COULEURS DÉRIVÉES**

Couleurs Azoïques

EXTRAITS TANNANTS

“Borax” — “Formaldéhyde”

Couleurs pour Cuirs

NOIR, JAIS, GRENAT,
VIOLET, VERT DIAMANT,
BLEU, etc.

Parfums Synthétiques

—O—

ACACIA, AMANDOL
AUBÉPINE
BOUQUET DE CHAMPS
COUMARINE
CINNAMOL, RHODINOL
HÉLIOTROPINE
VANILLINE, Etc., Etc.

COLORANTS

POUR

Parfums, Lotions
Huiles
et Corps gras

Produits Pharmaceutiques

—O—

ACIDES : Salicylique, Phénique syn-
thétique.

HYDROQUINONE.

PYRAZOLINE.

SALICYLATES : de Méthyle, de Soude
SALOL. RESORCINE médicinale.

PHOSPHOTAL (Phosphite de Cré-
sote).

GAIACOPHOSPHAL (Phosphite de
Gaïacol).

LACTANINE (Nouvel Antidyssenté-
rique).

KELENE (Chlorure d'éthyle pur) pour
la production de l'anesthésie locale
et de l'anesthésie générale.

SACCHARINE.

SERUMS

“Organo-Sérum” — “Organo-Sérum Gaïacolé”

SERUM ANTISTREPTOCOCCIQUE

Société Anonyme des Parfums du Littoral

Capital : 1.200.000 francs.

Siège social : Avenue de Cannes, à FRÉJUS, près Nice.

Succursales : { PARIS, 8, rue Menars (rue du Quatre-Septembre), Téléphone : 281.62.
NEW-YORK, 34, Murray Street, Téléphone, 1856.

ESSENCES ET MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA PARFUMERIE

ESSENCES CONCRÈTES ABSOLUES SOLIDES OU LIQUIDES (PROCÉDÉS BREVETÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER)

Eaux distillées de roses, [de Fleurs d'oranger, etc. — Extraits concentrés. — Essences composées pour Liqueurs,
Parfums et Savons. — Produits Synthétiques purs : Héliotropine, Vanilline, Coumarine, Terpinéol, Eucalyptol, etc.

Produits ozonés. — Licence des Brevets et Procédés Otto 1897

Ayuntamiento de Madrid

Adresse télégraphique : PARFUMS-FRÉJUS