

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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



HEMEROTECA
MUNICIPAL
MADRID

N° 140

TOME XII

AOÛT 1901

SÉCHAGE RAPIDE ET IGNIFUGATION DU BOIS

Par P. DUMESNY.

Parmi les questions les plus importantes d'économie publique, il en est une qui peut prendre place au premier rang : c'est la conservation du bois.

Depuis longtemps nos forêts sont insuffisantes et la grande quantité de bois consommée en France, nous rend tributaires de l'étranger ; un défrichement inconsidéré des forêts, réduit de plus en plus la surface livrée à la sylviculture, quand, dans ce même temps et en sens inverse, se développe la consommation du bois dans les constructions ou dans les arts et cela à tel point que le prix du bois tend à s'élever constamment.

Ces quelques considérations montrent combien est intéressant le problème de la longue conservation du bois, un grand nombre d'industries faisant de cette matière première un usage considérable. Cette question résolue incomplètement autrefois par la seule dessiccation du bois et leur recouvrement au moyen d'enduits destinés à empêcher l'air et l'humidité de pénétrer dans les pores, a donné lieu à de nombreuses recherches, ayant toutes pour base l'introduction de liquides antiseptiques dans l'intérieur du bois à conserver.

Le bois après abatage, soit en grume, soit débité, exposé à l'air, à l'humidité et aux variations de tem-

pérature, ne tarde pas comme on le remarque à se décomposer ; il se détruit également lorsqu'il est enfoui sous terre ou plongé dans l'eau. Mis à sécher à l'air libre, le bois débité en planches, se *voile* et se *gerce* et donne alors un déchet considérable ; enfin à 300° tous les bois secs ou conservés par des liquides antiseptiques sont carbonisés sans production de flamme ; mais portés au rouge ou soumis à l'action d'un corps enflammé comme dans un incendie, les pièces de bois sont complètement détruites, même si elles sont recouvertes d'un badigeon convenable opposant au feu une certaine résistance. D'où la multitude de procédés mis en pratique depuis plus d'un siècle pour augmenter la durée des bois ouvrés.

Rappelons en quelques mots ce qu'est le bois, les propriétés de ses principaux composants ainsi que les causes intéressantes de leur rapide altération.

Les bois sont formés essentiellement de deux matières différentes : l'une prédominante, le *ligneux* et l'autre liquide, la *sève*. 1° le ligneux formé de cellulose, c'est-à-dire, au point de vue élémentaire de carbone, d'oxygène et d'hydrogène ; ce tissu organique constitue la charpente du végétal sous l'espèce de vaisseaux et de fibres qui sont recouverts d'une matière organique incrustante et agglutinante (vasculose, cutose, pectose, etc...) — Le ligneux trouve sa cause la plus essentielle d'altération dans la grande affinité de son carbone pour l'oxygène ; affinité qui est favorisée par des alternatives de

sécheresse et d'humidité et qui a pour résultat final la désorganisation de la matière fibreuse ; le bois perd alors de sa résistance, le fibre se désagrége et tombe en poussière grisâtre.

La pectose et l'acide pectique à l'état de pectate de chaux, font partie du ciment organique qui relie entre elles sous forme de faisceaux, les fibres corticales d'un grand nombre de plantes filamenteuses utilisées.

La pectose comme la cellulose est insoluble dans tous les dissolvants neutres, mais elle a la propriété de se transformer sous diverses influences en produits gélatineux solubles. Soumise à la double action de la chaleur et des acides, elle se transforme en pectine, corps neutre, incolore, soluble dans l'eau, puis en acide pectique $C^{32}H^{48}O^{32}$ et toute une série de corps devenant de plus en plus acides à mesure qu'ils s'éloignent davantage de leur origine. Ces corps peuvent se présenter dans l'ordre suivant : parapectine, métapectine ou acide parapectinique, acide pectonique, acide pectique, acide parapectique et acide métapectique.

2° La sève qui garnit les cavités cellulaires du tissu organique, se compose d'une quantité importante d'eau tenant en dissolution les matières minérales et organiques (azotées, grasses et sucrées). La sève passe par *endosmose* et non par capillarité du sol dans les racines, circule ensuite dans les diverses parties du végétal pour lui transmettre les différentes substances minérales dissoutes, que l'on retrouve dans les cendres ; ce liquide est donc une des parties essentielles de la vitalité du bois. Après abatage du bois, la sève subissant l'affinité de son carbone élémentaire pour l'oxygène et de son azote pour l'hydrogène, crée un milieu favorable et un aliment à la nourriture du ver et au développement des végétaux cryptogamiques, causes nouvelles et puissantes de l'altération du bois.

Le liquide sèveux représente en poids une proportion du bois variant de 48 0/0 (charme) à 50 0/0 (peuplier).

On connaît donc aujourd'hui non seulement les causes chimiques et physiologiques de l'altération du bois, mais on a trouvé le remède au mal. On a reconnu depuis longtemps qu'un bois bien sec mis en œuvre, est beaucoup moins sujet à se décomposer qu'un bois humide encore imprégné de sève. Ces observations ont conduit à soumettre le bois avant son emploi ou à la dessiccation naturelle ou à la dessiccation artificielle et rapide.

Jusqu'en ces dernières années, la première mé-

thode, la plus simple, celle d'exposer à l'air les bois pendant un temps plus ou moins long, avait donné de bons résultats. Malheureusement le séchage naturel, qui demandait un laps de temps considérable, surtout pour les épaisseurs moyennes et fortes et pour les essences dures, nécessitait des terrains immenses pour empiler ces bois ; de plus des pertes par déchets provenant des fentes aux extrémités venaient augmenter le prix de revient des bois secs. Ceci explique la quantité innombrable de traitements en vue d'obtenir le séchage rapide du bois dans les meilleures conditions possibles.

Vouloir décrire tous les procédés qui ont été pratiqués dans cette industrie, serait trop nous écarter du sujet qui nous intéresse particulièrement.

Paulet dans son intéressant Traité de la conservation des bois, décrit 173 méthodes dont la plupart ont été brevetés et qui peuvent se rattacher aux trois groupes suivants :

1° par *infiltration naturelle* ou par *déplacement*, applicable aux bois sur pied ou récemment abattus ;

2° par *pression à l'air libre*, applicable aux bois en grumes, ou par *pression en vase clos* applicable aux bois secs.

3° par *application superficielle* d'agents antiseptiques (par carbonisation, immersion ou enduits) utilisable pour tous les bois.

Avant d'aborder l'ingénieux Procédé Nodon et Bretonneau pour la sénilisation rapide et l'ininflammabilité des bois, nous analyserons rapidement les principales méthodes qui auraient donné des résultats soi-disant appréciables.

Dans le premier groupe nous citerons le *flottage* qui consiste à plonger les pièces de bois dans l'eau ; ce procédé permet de sécher plus facilement les bois car la sève ayant été en partie chassée par l'eau qui l'a remplacée, l'évaporation de cette dernière se fait comme on le suppose plus facilement que l'évaporation du liquide sèveux. Du chêne pour parquet par exemple, qui demanderait 2 ans de séchage à l'air libre, peut être séché en 4 mois après avoir subi l'opération du flottage.

Les bois peuvent être immergés dans une rivière ou un bassin pendant trois à quatre mois soit sous forme de radeaux, soit en péniche que l'on coule sur place et que l'on renfloue ensuite à l'aide de pompes. Si l'installation permet d'élever la température de l'eau d'un bassin à 30° par exemple, l'opération peut se réduire à 15-20 jours.

La vapeur donne également d'assez bons résultats pour le séchage du bois, malheureusement la fibre

est en partie attaquée et le bois présente une moins grande tenacité.

Dans le procédé de la *Société du séchage industriel* (1) l'opération du flottage est faite à la vapeur et est suivie du séchage dans un courant d'air tiède.

Le travail consiste à disposer les bois dans une chambre close en maçonnerie, dans laquelle on fait arriver par des tuyaux perforés disposés aux angles, la vapeur fortement détendue pendant environ 48 heures. Sous l'action de l'eau condensée, une partie de la sève sortirait des cellules du bois et l'autre partie se coagulerait. Le résultat obtenu n'est donc pas complet.

Le bois est ensuite séché dans la même chambre en faisant circuler un courant d'air tiède à 30°-35° C jusqu'à parfaite dessiccation ce qui demande une dizaine de jours pour les planches d'épaisseur ordinaire.

Le bois est empilé sur le sol à claire-voie de la chambre en l'inclinant suffisamment afin de donner au liquide sèveux un écoulement déterminé; chaque pièce de bois est isolée des pièces voisines ce qui permet à l'air et à la vapeur de circuler librement sur toute la surface du bois. Enfin, pour le séchage, l'air chaud arrive tantôt en haut, tantôt en bas et alternativement par l'une ou l'autre extrémité de la chambre; il est aspiré à travers les bois et expulsé au dehors par un ventilateur fonctionnant à l'extrémité opposée.

Boucherie dans ses procédés de conservation des bois, procédés qui tiennent du 1^{er} et du 2^e groupe, utilise tantôt la force osmotique vitale des plantes sur pied, tantôt l'infiltration d'un liquide ou le déplacement de la sève par ce liquide, sur l'arbre récemment abattu.

Dans le 1^{er} cas on pratique à la base du tronc un ou deux traits de scie, ou plusieurs trous assez profonds; puis on dispose une couronne en terre glaise ou bien on enveloppe le pied d'une bande de toile enduite de caoutchouc et communiquant par un tube à un petit tonneau voisin contenant une solution antiseptique quelconque, pas trop concentrée: la sève, en s'élevant dans l'arbre entraînerait avec elle le liquide suivant les diamètres des vaisseaux capillaires, l'arbre aspirant le poison comme il aspire l'élément nutritif.

Dans le second cas si l'arbre est abattu on lui donne une position légèrement inclinée, on fixe au tronc un sac de cuir, aussi imperméable que possi-

ble, que l'on met en communication avec un réservoir placé à 10 m.-15 m. de haut. Les résultats sont appréciables mais le procédé est incomplet, la pénétration étant irrégulière, le déplacement de la sève est presque nul dans le cœur.

Par le procédé d'injection de *M. Renard-Perin*, la pièce de bois est sciée nettement aux deux bouts, perpendiculairement à son axe. L'une des extrémités est coiffée d'un sac de toile imperméable dans lequel on verse la solution; l'autre extrémité s'engage dans un récipient métallique où on fait le vide en y développant une grande flamme par la combustion d'étoupe imprégnée d'esprit de bois et faisant aussitôt l'occlusion complète de l'appareil.

L'aspiration ferait sortir des interstices capillaires les liquides naturels qu'ils renferment, liquides qui seraient remplacés par la dissolution sur laquelle s'exerce la pression atmosphérique. On répète 2 à 3 fois l'opération.

En général les procédés par pression en vase clos se rattachant au 2^e groupe, s'effectuent au moyen de cylindres en fonte contenant les pièces de bois; dans bien des cas on commence par faire le vide dans le

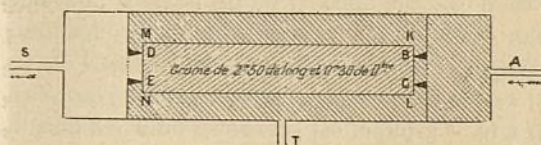


Fig. 1

cylindre, en contenant une ou plusieurs, puis on y introduit le liquide sous une certaine pression que l'on maintient pendant quelques heures.

Un dérivatif des Procédés Boucherie et Renard-Perin est le procédé nouveau d'*Injection intégrale du bois dans la masse*, de *G. Lebioda et Cie*.

Le tronc ou la grume de bois est enfermé dans une espèce d'autoclave en fonte (Fig. 1) pouvant supporter une pression de 150 atmosphères.

Deux godets tranchants BC et DE s'appuient par la force hydraulique sur les extrémités de la grume; on injecte le liquide par le tuyau A sous une pression que l'on monte graduellement, en un quart d'heure environ pour le sapin, jusqu'à cent atmosphères; la grume est entourée de liquide amené au début de l'opération par le tuyau T; ce liquide est maintenu à la même pression que celui entrant par le godet BC. Le godet DE est à l'air libre. Par l'injection du liquide en A, il y aurait suivant l'inventeur du procédé, aspiration (?) par la partie annulaire au godet, c'est-à-dire par KB et CL; les fibres de bois n'offri-

(1) Alfred Leclerc. Brevet n° 272-766. — Séchage, 3 décembre 1897.

raient pas de résistance, le liquide entrant par BC agirait par exemple comme la vapeur dans l'injecteur Giffard. Mais à notre avis le liquide soumis à une aussi forte pression, doit chercher très probablement à passer par le chemin le plus court, c'est-à-dire par ND et ME pour sortir par DE. Le bois sera donc irrégulièrement pénétré.

Par ce procédé, quand il ne s'agit que de sécher rapidement les bois, le traitement s'effectue simplement avec de l'eau ; la sève serait expulsée du bois et des chevrons à 10/10, par exemple, sécheraient, suivant les auteurs, en 4 jours, la température de l'air du séchoir étant élevée graduellement jusqu'à 90° c., température à laquelle un commencement de carbonisation se manifeste sur la fibre.

Quoique l'appareil dont se servent MM. Lebioda et C^e soit plus coûteux que dans les procédés Boucherie et Renard-Périn, les résultats obtenus doivent être aussi semblables, la sève que renferment les vaisseaux capillaires du bois n'ayant pas le temps suffisant pour se déplacer complètement par l'osmose nécessaire à cet échange de liquides ; de plus dans ces conditions de traitement rapide, le phénomène d'osmose ainsi produit devient nul dans le cœur des bois tendres et insignifiant dans toute la masse des essences dures ou résineuses.

La carbonisation superficielle, procédé qui se range dans le 3^e groupe, est précieuse pour les bois durs, qui ne peuvent s'imprégner de matières antiseptiques. Ce traitement est d'une efficacité plus durable. La carbonisation se pratique au moyen d'un jet de flamme qui, par le courant d'air comprimé, forme une sorte de chalumeau et donne alors un fort dégagement de chaleur ; ce jet de flamme chasse l'eau contenue dans les couches superficielles du bois, en sèche les parties fermentescibles, carbonise complètement la partie externe et produit, dans une épaisseur de 1/2 mm. environ, une surface torréfiée, presque distillée et imprégnée des produits de cette distillation, qui sont des matières créosotées empyreumatiques.

Le séchage à la fumée, qui se fait dans des sortes de chambres en maçonnerie, chauffées par la combustion de sciure humide qui donne une épaisse fumée, rend le bois inutilisable dans un grand nombre d'industries, à cause de son odeur désagréable et du peu de résistance de ses fibres qui, là encore subissent un commencement d'altération.

En résumé, de tous ces procédés, si ce n'est le procédé Nodon et Bretonneau, dont nous allons entreprendre l'étude, aucun ne résout d'une façon

satisfaisante le problème du séchage rapide des bois ou de la pénétration complète de produits antiseptiques ou ignifuges.

Sénilisation rapide des bois par l'électricité

MM. A. Nodon et A. Bretonneau ne conservant des différents procédés employés jusqu'à ce jour que les principes des meilleurs essais de conservation des bois et s'inspirant de l'expérience de Daniel sur le déplacement d'un globule de mercure par le courant électrique, réussirent à employer utilement l'électricité pour modifier les composés de la sève. Par cette force physique qui produit parfois des effets si inattendus MM. Nodon et Bretonneau parvinrent à introduire, sur le tissu ligneux, une solution saline convenable, qui, après un séchage rapide, assure au bois une résistance aux agents de putréfaction.

Daniel, dans son intéressante expérience, plaçait dans un tube de verre, recourbé à ses extrémités et disposé horizontalement, un globule de mercure baignant dans de l'eau acidulée.



Figure 2

Il amenait ensuite le fil d'une pile à plonger par l'une des extrémités du tube, l'autre fil baignant dans le liquide acidulé de l'extrémité opposée et observait alors un mouvement du globule de mercure qui se déplaçait du pôle positif au pôle négatif.

Après plusieurs années de recherches sur les modifications des parties vitales du bois et aussi sur la disposition à adopter et sur le choix du bain de traitement pour le bois, MM. Nodon et Bretonneau furent amenés, en immergeant les bois placés entre deux électrodes en plomb, à résoudre enfin la difficile question du vieillissement artificiel ou *sénilisation rapide des bois et matières fibreuses*. La Société qui exploite actuellement cette importante découverte (1) a édifié à Aubervilliers une usine modèle où le séchage des bois par sénilisation artificielle s'effectue depuis plus de deux ans.

Cuves de sénilisation. — L'exploitation industrielle de ce procédé est aussi simple que possible, car le matériel servant au traitement électrique des bois, se compose de cuves, en ciment armé ou en bois,

(1) Brevet français n° 261.609, Sénilisation rapide des bois, 25 mars 1896. *Idem*, n° 267.262, Procédés de pénétration électro-capillaire des substances fibreuses par les liquides, 25 mai 1897.

rendues étanches par une chemise intérieure de plomb de 1 mm. $1/2$ d'épaisseur, soudée à l'étain ou au plomb et isolée du sol électriquement par de la porcelaine.

Leurs dimensions à l'usine d'Aubervilliers sont de 6 m. et 12 m. de long, de 3 m. de large sur 1 m. de profondeur.

Un serpentín en cuivre placé horizontalement dans le fond de la cuve, permet de chauffer le bain de traitement au moyen de vapeur amenée, par une conduite générale qui est reliée extérieurement au

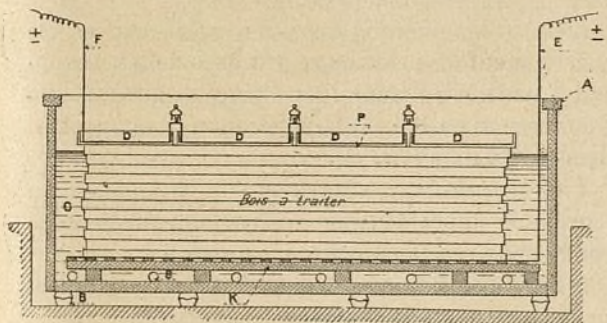


Figure 3

- A Cuve dans laquelle se fait le traitement électrique.
- B Godets isolateurs en porcelaine.
- C Bain de traitement.
- D Récipients à fond poreux, contenant l'électrode supérieure.
- F Electrode supérieure.
- E Electrode inférieure.
- K Faux-fond à claire-voie sur lequel reposent les bois à traiter.
- P Fond poreux.
- S Serpentin à vapeur.

serpentin en cuivre par des raccords facilement démontables, de façon à porter à environ 35°C . la température de la solution saline, pendant l'opération de chargement et déchargement des bois et isoler ensuite les serpentins et par conséquent la cuve de traitement de la conduite générale de vapeur.

Le chargement des bois que l'on désire placer dans la cuve est préparé extérieurement sur des faux-fonds mobiles, sortes de châssis à claire-voie, recouverts d'une feuille de plomb de 1 à 2 mm. d'épaisseur, formant la première électrode. Les bois en grumes peuvent être traités avant débit, à la condition de les séparer de leur écorce et de leur faire deux plats parallèles, d'une largeur minimum égale à environ la moitié du diamètre de la pièce de bois.

Les planches ou plateaux sont placés en piles, c'est-à-dire à plat les uns sur les autres, sur les faux-fonds, le plus uniformément possible; les différentes piles de bois étant de même hauteur, 0 m. 70 au maximum.

Le chargement ainsi préparé est soulevé par le treuil d'un pont roulant, électrique par exemple, les plateaux formant les faux-fonds portant une disposition de crochets qui leur permettent d'être suspendus sous un cadre en fer fixé sous le treuil. Les bois sont alors amenés au-dessus de la cuve pour y être descendus.

La face supérieure du bois est ensuite recouverte de la seconde électrode formée par une feuille de plomb de 1 mm. d'épaisseur, contenue dans une série de petits bacs plats nommés *vases poreux*. Ces vases poreux sont constitués par un cadre en bois, de 0 m. 90 à 1 m. 25 de long, de 0 m. 75 à 0 m. 90 de large, et de 0 m. 10 de hauteur, fermé à sa partie inférieure par un feutre pris entre deux toiles (la toile à voile par exemple) rabattues et fixées sur les côtés du cadre, sous des lattes de bois maintenues par des vis; on a ainsi un récipient qui ne laisse pas couler l'eau qu'on y verse, pour assurer le bon contact du bois et de la feuille de plomb, y compris les toiles et le feutre, qui servent alors de véhicule intermédiaire aux différents composés de la sève expulsés du bois pendant l'opération.

Les lames de plomb des différents vases poreux sont reliées entre elles et forment ainsi une électrode continue qui est mise en communication avec l'un des pôles de la dynamo, l'autre pôle étant relié à l'électrode inférieure.

La cuve est ensuite remplie de la solution employée pour le traitement des bois, elle peut être quelconque, antiseptique ou formée de sels pour rendre les bois inflammables. Celle en usage à Aubervilliers pour la sénilisation proprement dite est une solution chauffée à 35°C . de sulfate de magnésie cristallisée.

80 parties d'eau.

20 » sulfate de magnésie.

Les bois plongent dans cette solution et n'émergent de la surface du bain que de quelques centimètres (3 cm. à 8 cm.), la face inférieure de la planche ou du plateau supérieur de chacune des piles de bois à séniliser, devant toujours être mouillée par la solution.

Ce bain de traitement peut servir indéfiniment, à condition de le régénérer au moyen de sulfate de magnésie, suivant la densité du liquide ou de sa teneur en sel. Tous les mois environ, on amène le bain à l'ébullition pour coaguler et en séparer aisément les matières organiques provenant des bois traités.

Cette solution de sulfate de magnésie étant em-

ployée depuis environ deux ans, nous rappellerons les deux bains de traitement qui l'ont précédée et qui ont été abandonnés à la suite de nouvelles recherches entreprises en juin 1899.

1° Traitement mixte, en abaissant graduellement et jusqu'à la fin de l'opération le niveau du liquide par un bain de savon d'oléine à 15 0/0 et à une température de 40°C., puis d'une solution d'alun de soude à 20 0/0 (40°C.), séparé du précédent par un lavage à l'eau tiède. Ce traitement assez dispendieux et rendant le bois savonneux, fut remplacé par un seul traitement dans un bain formé de :

	10 0/0 de borax et
5 0/0 résinate	{ 5 0/0 de résine.
de soude	{ 1 0/0 carbonate de soude Solvay.

Le courant électrique traversait la masse du bois de bas en haut ; sous son influence il se produisait une endosmose et la solution employée semblait être déplacée, suivant le sens du courant, à travers la masse du bois, chassant devant elle la sève qui venait ou bien dans le vase poreux, ou bien surnager à la surface du bain.

Sous l'action de l'électricité la solution de bororésinate avait l'inconvénient de laisser déposer de la résine : 1° Sur la surface du bois, résine que l'on devait enlever par grattage et lavage pour permettre aux bois de sécher assez rapidement ; 2° sur la fibre elle-même, ce qui endommageait trop vivement les outils dont on se sert pour travailler le bois.

Dans le traitement au sulfate de magnésie, le courant continu employé est de 110 volts, mais au lieu de le faire circuler dans le bois en lui conservant toujours le même sens, on l'alterne soit toutes les heures, soit toutes les deux heures ou encore en faisant passer le plus exactement possible, de haut en bas, la moitié de la quantité de chevaux électriques nécessaires à l'opération, puis l'autre moitié de bas en haut.

La durée du traitement par l'électricité est proportionnelle à la résistance électrique du bois qui varie généralement suivant sa nature, son épaisseur et son degré d'humidité. Comme dans les procédés d'injection, l'opération est d'autant plus prompte et plus complète, pour n'importe quelle essence, que les bois sont de coupe récente, c'est-à-dire que la sève qu'ils contiennent n'a pas encore subi de modifications.

Le traitement en cuve, de la sénilisation des bois, est complètement terminé lorsque 6 chevaux-heures électriques, soit environ 4.500 watts-heures, ont passé par mètre cube de bois. Il peut varier de 7 à

14 heures, l'intensité du courant électrique étant maintenu généralement entre 4 et 6 ampères, ce qu'on obtient en augmentant ou diminuant la partie émergente du bois.

(A suivre).

L'ÉLECTROCHIMIE A L'EXPOSITION DE 1900

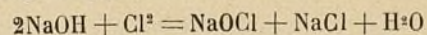
Par M. Léon GUILLET (Suite)

Hypochlorites et chlorates

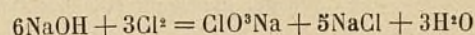
Nous avons montré dans un précédent article quels étaient les principaux procédés de fabrication de la soude et du chlore par électrolyse. Nous indiquerons sommairement la fabrication des hypochlorites et des chlorates.

Théorie générale. — Lorsque l'on fait passer un courant de chlore dans une lessive de potasse ou de soude, deux réactions peuvent se produire :

1° Si la dissolution est froide et diluée, on obtient un mélange d'hypochlorite et de chlorure.



2° Si la dissolution est concentrée et chaude, il se produit du chlorate et du chlorure :



Supposons que nous venions à électrolyser une solution de chlorure de sodium ; il va se produire d'une part de la soude et d'autre part du chlore, lesquels vont réagir l'un sur l'autre et donneront, suivant les conditions dans lesquelles on se trouvera, de l'hypochlorite ou du chlorate.

Mais il faut compter sur les nombreuses réactions qui peuvent se produire : d'abord, dans l'électrolyse du chlorure de sodium, il se produit du sodium qui, réagissant sur l'eau, donne de la soude et de l'hydrogène. Cet hydrogène peut réagir sur l'hypochlorite et le chlorate pour donner du chlorure ; il faut éviter cette réduction ; de plus l'hypochlorite et le chlorate peuvent, eux aussi, être décomposés par l'électrolyse et donner, dans le cas de l'hypochlorite, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'acide hypochloreux et de la soude, dans le cas du chlorate, les mêmes composés à l'exception de l'acide hypochlorure, qui est remplacé par l'acide chlorique.

Il faut donc localiser les actions chimiques à la production de l'hypochlorite et du chlorate et éviter toute action secondaire. Nous allons étudier comment on y est arrivé, dans les limites nécessaires à la pratique.

1° Procédés pour la fabrication de l'hypochlorite ou plutôt pour les liquides de blanchiment

Appareil Hermite. — Dans l'appareil Hermite, le liquide soumis à l'électrolyse est composé de 50 kilos de chlorure de sodium, 5 kilos de chlorure de magnésium pour 1.000 litres d'eau, entre par la partie inférieure, passe dans la cuve de bas en haut et sort par un canal supérieur, après transformation.

La cuve est en fonte galvanisée; elle comporte, dans son intérieur, un certain nombre de disques en zinc qui forment cathodes; ces disques sont montés sur deux arbres tournant lentement. Les anodes sont formées par de la toile de platine et sont placées entre deux disques successifs. Toutes ces anodes sont fixées à une barre de cuivre, laquelle communique avec le pôle + de la dynamo; quant aux cathodes, elles sont reliées au pôle — par la cuve en fonte elle-même.

Le procédé Hermite donna lieu, vers 1887-1888, à une discussion très vive entre MM. Cros et Bevan et MM. Armstrong et Hurter; les premiers, très partisans du procédé, les seconds niant les résultats pratiques obtenus.

On doit cependant ajouter qu'il a été appliqué avec succès dans quelques papeteries, notamment en Amérique et en Angleterre.

Appareil Kellner. — Tandis que dans le procédé Hermite les ions formés par électrolyse réagissent dans la cuve même, dans le procédé Kellner, les ions sont complètement séparés et ne réagissent l'un sur l'autre que tout à fait en dehors de l'appareil.

Ce procédé nécessite, par là-même, l'emploi d'un diaphragme qui sépare le chlore de la soude, au moment de la formation. La lessive obtenue est dirigée dans une tour où elle passe de haut en bas tandis que le courant de chlore arrive à la partie inférieure. On a soin de faire passer la lessive de soude dans un malaxeur, afin d'en séparer l'hydrogène qui s'y trouve contenu par entraînement.

Procédé Andreoli. — D'après le brevet pris par M. Andreoli, on électrolyse une solution de chlorure de sodium de 1,09 de densité. Ce qui fait l'originalité de ce procédé, c'est le moyen adopté pour éviter l'action de l'hydrogène sur l'hypochlorite formé. Pour cela, les cathodes sont entourées d'un manchon en toile métallique, qui est rempli de bioxyde de manganèse en petits fragments.

À l'Exposition, il n'y avait rien de très particulier à noter sur les liquides de blanchiment obtenus par

électrolyse, si ce n'est un appareil fort simple. d'ailleurs, exposé dans la section allemande du palais des fils et tissus. Cet électrolyseur est dû à M. Kellner, La cuve est en grès; les électrodes sont en verre, recouvertes de fil de platine iridié. Une pompe assure la circulation dans l'appareil du liquide qui entre par le bas et sort par un trop plein à la partie supérieure. La température est maintenue constante et suffisamment basse par un serpentin qui plonge dans la solution saline et dans lequel circule constamment de l'eau froide.

Les renseignements industriels que nous avons pu nous procurer sur cet appareil sont les suivants :

Si l'on emploie une solution saline marquant 10° B^e, c'est-à-dire contenant environ 110 kilos de sel par mètre cube de solution et si l'on travaille pendant trois heures, avec 110 volts et 114 ampères, on obtient une solution de 5,5 kilos de chlore actif, dans 650 litres de liquide.

La maison qui s'occupe de cet appareil établit comme suit son prix de revient :

650 litres de solution contenant 71,5 kilos	
de sel	1 f. 40
19 chevaux-vapeur $\times 3 = 57$ chevaux-heure.	1 60
Amortissement de l'appareil 10 0/0	1
	4 f. 00

Le chlore coûterait ainsi 0 fr. 75 le kilo environ, ce qui nous paraît un peu faible.

2° Procédés pour la fabrication des chlorates

Procédé Gall et de Montlaur. — MM. Gall et de Montlaur ont été les premiers à produire industriellement le chlorate de potasse.

Les essais, faits à l'usine de Villers, ont donné des résultats qui sont indiscutables, et les deux usines de Saint-Michel-de-Maurienne et de Vallorbes fonctionnent d'après ce procédé depuis plusieurs années.

En somme, l'on ne connaît rien de très précis sur ce procédé; on sait seulement que l'électrolyseur comporte un diaphragme, que l'opération a lieu à une température de 50° et que le liquide circule du pôle négatif au pôle positif.

On comprend le principe de l'appareil : d'après la circulation du liquide, l'alcali formé à la cathode se combine au pôle positif avec l'acide chlorique formé. Quant au chlorate de potasse, il est pêché dans la liqueur même, laquelle est suffisamment concentrée pour permettre le dépôt du sel.

Procédé Gilles et Franchot. — Dans ce procédé qui est, dit-on, exploité aux chutes du Niagara, on emploie une cathode en oxyde de cuivre, qui joue le

rôle d'oxydant. A chaque opération, la cathode est donc réduite, partiellement du moins, à l'état métallique; on la chauffe au contact de l'air pour en reproduire l'oxydation.

De nombreux autres procédés existent pour la fabrication des chlorates; mais on n'est nullement fixé sur leurs valeurs ou sur leurs façons d'opérer.

C'est ainsi que l'on ne connaît rien de précis sur le procédé employé par l'usine de Cheddes, appartenant à MM. Bergès, Corbin et C^o.

Mais il est utile de noter les très importantes recherches faites par M. Oettel, qui a en quelque sorte prouvé que l'on peut parfaitement se passer de membrane. Il a démontré par des expériences industrielles que, si l'on soumet à l'électrolyse des solutions très alcalines, on produit directement du chlorate de potasse, sans formation d'hypochlorite.

En résumé, l'on connaît fort peu les résultats et les détails des procédés actuellement employés. L'on peut ajouter toutefois qu'il est fabriqué des quantités très importantes de chlorate de potasse par électrolyse, bien que l'ancien procédé puisse parfaitement rivaliser.

CONGRÈS DU PÉTROLE

Rapports scientifiques présentés au 1^{er} Congrès International

(Suite)

Les hydrocarbures de haut point de fusion contenus dans les produits de fin de distillation du pétrole

Par M. le professeur Zaloziecki

La présence de produits cristallisables, définis, différents de la paraffine, parmi les produits de fin de distillation du pétrole est connue depuis longtemps.

Dès 1873, Morton a isolé une substance cristalline, nacrée, qu'il regardait comme isomère de l'anthracène, malgré les différences au point de vue de la forme cristalline, de la solubilité et du point de fusion.

Tweddle a isolé une petite quantité d'un hydrocarbure solide, vert (« pétrocène ») des résidus de distillation du pétrole, dont un échantillon a figuré à l'exposition de Philadelphie en 1876. D'autres produits isolés par ce savant, ont été désignés par lui sous les noms de carbocène, carbopétrocène, thallène, etc.; ce dernier est un produit de sublimation du pétrocène et fond à 210°. Les autres ont des points de fusion compris entre 190° et 240° C. Ces produits sont solubles dans l'acide sulfurique, sauf un léger

résidu et se combinent énergiquement avec le brome avec dégagement d'acide bromhydrique.

De nombreuses recherches ont été faites sur ces produits et récemment MM. Klaudy et Fink publièrent leurs recherches sur un nouvel hydrocarbure aromatique (C²⁴H¹⁸) isolé de la substance rouge, semblable à de la poix, qu'ils avaient recueillie dans le col des « cracking stills » (chaudières de dissociation) vers la fin de la distillation et qu'ils dénommèrent le « crackène ». Ce produit a été isolé par le traitement de la poix rouge par de l'éther de pétrole; il se présente sous la forme d'écailles jaunes à fluorescence verte, fondant à 38° C et bouillant avec décomposition vers 500° C.

Le « crackène » pur se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec formation de dérivés sulfonés. Cette solution étant bleue foncée si le produit est pur, en cas contraire elle est verte.

Le brome donne un produit disubstitué, l'acide chromique avec l'acide cristallisable fournissent une quinone et l'acide nitrique un dérivé di ou tetratitré que les alcalis peuvent transformer en phenol.

MM. Sadtler et Carter ont également constaté dans la distillation des résidus de pétrole la formation d'une matière cireuse jaune, contenant, selon eux, des hydrocarbures pyrogénés, d'atomicité élevée, de l'anthracène, du chrysène, du picène, du phénanthrène et du pyrène.

Les opinions très différentes ont été émises sur la constitution du pétrocène, les uns le considèrent comme un composé de Définition, tels Graebe et Walther ont caractérisé le picène, Smith le thallène, hemiliap un hydrocarbure C³²H²², Divers et Nakamura une combinaison (C⁴H³)ⁿ, dont le crackène de Klaudy et Fink se rapproche en tant qu'il en est le polymère, d'autres comme un mélange plus ou moins complexe tels Tweddle, Sadtler, Carter Prunier qui prétend avoir isolé en dehors des hydrocarbures existant dans le goudron de houille des composés nouveaux. Aussi il a paru intéressant à M. le professeur Zaloziecki d'entreprendre cette étude en collaboration avec M. Gans, chimiste de la Raffinerie de Trieste, particulièrement bien situé pour se procurer la matière première.

Les recherches entreprises dans ce but ne sont pas encore suffisamment avancées pour permettre d'exprimer un avis motivé.

Les résidus de distillation d'un mélange de pétrole de Russie et de Galicie, après séparation des huiles lubrifiantes par la vapeur surchauffée, transvasés et distillés dans les « cracking stills » à feu direct jus-

qu'à résidu de goudron ou de coke, fournissent comme queues de distillation des liquides de couleur variant du jaune au brun-verdâtre, lourds, visqueux, se solidifiant facilement en constituant la « résine du pétrole », dans la proportion de 0,04 0/0 environ de l'huile brute.

Ce produit est gluant, d'odeur désagréable, devenant foncé sous l'action de l'air, rappelant par son aspect les « graisses vertes » obtenues dans la fabrication de l'anthracène.

Exposé à l'air il durcit, sans devenir cassant, propriété observée déjà par MM. Klaudy et Fink sur leur poix rouge.

Ce produit soumis à des lavages répétés à la benzine, et passé au filtre-pressé fournit des gâteaux jaunes-verdâtres, semblables au « pétrocène », qu'on peut purifier et amener à la couleur jaune pâle, par dissolution de la résine brute dans 10 volumes de benzine, d'où on la reprécipite par cinq volumes d'alcool absolu, puis le lavant avec un mélange de 2 p. de benzine et 1 p. d'alcool.

La résine chauffée émet des vapeurs lourdes et une odeur de caoutchouc brûlé ; si on chauffe avec précaution des belles écailles minces, d'une magnifique fluorescence bleue se forment par sublimation. Ces écailles brunissent vivement, à moins qu'on les ait soumises à des cristallisations répétées dans le benzol.

Si on soumet le pétrocène pressé à la distillation sèche, il se ramollit et fond imparfaitement, ensuite il se sépare un peu d'eau et le produit entre en ébullition à température plus élevée ; les premières vapeurs se condensent dans le col de la cornue sous forme d'un sublimé jaune, ensuite il distille un peu d'un liquide brun, enfin à température plus élevée des vapeurs se développent subitement, qui se condensent en une masse jaunâtre ; le résidu dans la cornue est constitué par une masse fondue verte.

Le distillat présente une odeur rappelant les bases pyridiques et donne avec le réactif de Nessler un précipité jaune brun.

Par traitement avec de l'acide étendu, on enlève à la « résine du naphte » les composés basiques avec développement d'un peu d'hydrogène sulfuré ; ce dernier provenant de la décomposition d'un peu de sulfure de fer.

Par traitement avec l'acide azotique à chaud, puis étendant d'eau, on obtient une résine rouge et une poudre amorphe jaune.

Par traitement par de l'acide sulfurique concentré, il se développe des dérivés sulfonés et il y a dégagement d'acide sulfureux. Ces composés sont presque

entièrement solubles dans l'acide sulfurique avec une couleur noir-verdâtre.

Avec de la chaux il se forme un liquide brun caractéristique et un précipité calcaire brun, qui contient le composé sulfo-calcaire insoluble.

La teneur en soufre de la résine du naphte, selon la méthode Eshka-Fresenius est de 0,5 0/0. L'essai de Luck (recherche d'anthracène) ne donne pas lieu à la formation d'anthraquinone.

La façon de se comporter à l'égard de divers solvants, indique de suite que « la résine du naphte » est un mélange de paraffines, de divers carbures à haut point d'ébullition, de composés basiques, de phénol et de sulfure de fer.

La résine purifiée (pétrocène brut) est partiellement soluble dans l'alcool, la benzine, l'acétone, l'éther acétique, l'acide acétique cristallisable et entièrement à chaud dans le sulfure de carbone, le chloroforme ou le benzol ; ce dernier étant le meilleur dissolvant. Il reste comme résidu une petite quantité d'une poudre noire reconnue comme étant du sulfure de fer.

De cette solution, le pétrocène cristallise en écailles jaune d'or avec une fluorescence verte très prononcée.

Le degré de fusion de la matière cristallisée n'est pas bien défini : elle se ramollit vers 200° et est complètement fondue vers 250°.

Par contre la substance sublimée a un point de fusion plus défini qui est à 225° C environ.

Le pétrocène brut est plus lourd que l'eau ; que Pausch l'a analysé et a trouvé la composition centésimale ; 94,2 0/0 de carbone et 5,6 0/0 d'hydrogène.

Le pétrocène paraissant être un mélange complexe de paraffines avec d'autres hydrocarbures ; a d'abord été traité par la benzine pour en séparer les paraffines et ensuite a été soumis à l'action de divers dissolvants qui entraînaient des portions de plus en plus difficilement solubles, fractionnant ainsi le pétrocène déparaffiné en une série de produits dont les différents degrés de fusion ainsi qu'on peut le voir du tableau ci-dessous établissent la complexité dans la composition immédiate du pétrocène.

On a successivement employé la benzine, l'alcool absolu, le sulfure de carbone et le benzol à chaud, avec certains solvants le traitement a été répété, et chaque solution a été soumise à la cristallisation partielle par refroidissement et partiellement par évaporation du dissolvant.

Le degré de fusion de toutes ces fractions n'a pu être déterminé avec précision, une partie de ces sub-

tances se ramollissant seulement, une autre partie brunissant et la séparation des espèces multiples constituant le pétrocène et prévues par les essais préliminaires, espèces dépourvues de caractères distinctifs précis était un problème complexe à résoudre.

Après bien des essais, MM. Zaloziecki et Gans ont décidé d'appliquer la méthode de Prunier légèrement

modifiée basée sur l'emploi de divers dissolvants et la cristallisation fractionnée, en dirigeant leur attention plus spécialement sur les carbures cycliques condensés, dont la présence avait été signalée par Prunier, Sadtler et Carter, tels que : l'anthracène, le phenanthrène, le pyrène, le chrysène, etc.

Les auteurs ont soumis 400 gr. de petrocène de

TRAITEMENT	CRISTALLISATION		DEGRÉ DE FUSION	
	1	2	3	4
Benzine 1.....	213° C.	187-188° C.	145-152° C.	—
— 2.....	232°	193-195°	160-165°	—
— 3.....	230-238°	208-213°	175-177°	—
— 4.....	240-247°	212-217°	170-175°	—
Alcool 1.....	240-245°	205-207°	Très peu fusible.	—
— 2.....	225-230°	203-206°	Id.	—
Sulfure de carbone.....	295°	250-257°	242-248°	190-192° C.
Benzol.....	Ramoli sans être fondu vers 330°.	310-312°	280-290°	250°

paraffiné, comme indiqué plus haut, à l'action de 1 litre d'acide chlorhydrique, en chauffant au bain-marie pendant 6 heures.

La solution acide filtrée a été additionnée d'un excès de lessive de soude et épuisée avec l'éther, qui dissout une petite quantité d'huile foncée, mise en liberté par la lessive et qu'on régénère de la solution éthérée.

Cette huile constitue l'élément basique du pétrocène et qui par son odeur, sa propriété de former en solution dans l'acide chlorhydrique des composés doubles avec le chlorure de platine, se rapproche des composés basiques du naphte, de nature pyridique étudiés par Zaloziecki.

Le pétrocène Dé paraffiné, ainsi séparé des composés basiques, a été soumis à l'action d'une lessive de soude à 5 Q/0 en vue de séparer les composés acides.

La solution alcaline, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, il se sépara une petite quantité d'une matière huileuse brune, d'odeur caractéristique des phénols et qui peut être séparée d'une manière analogue des distillats du naphte.

L'eau de brome a donné un précipité blanc et le chlorure de fer un précipité sale dans ces composés acides.

La faible quantité du produit n'a pas permis d'en faire l'étude approfondie.

Le pétrocène Dé paraffiné, séparé ainsi des composés acides et basiques a été traité par l'alcool à 95° pour séparer la plupart des composés solides aromatiques qui y sont contenus.

Cet épuisement a été répété 15 fois en employant chaque fois 2 litres d'alcool à 95° et on a ainsi dissous plus de la moitié du petrocène (Prunier mentionne que l'alcool dans ces conditions n'enlève que le 1/3).

Chacune de ces solutions alcooliques a été filtrée à chaud et soumise à la cristallisation :

1° Par refroidissement ; 2° par évaporation de la liqueur mère réduite au 1/10° ; 3° évaporation des dernières eaux mères à sec.

Les points de fusion de ces diverses fractions variaient de 95° à 204°.

L'essai de Luck en vue de rechercher l'anthracène et le phenanthrène a été négatif pour toutes ces fractions.

Ces diverses fractions ont été soumises à des centaines de cristallisations fractionnées et déterminations de degrés de fusion, cela par l'emploi successif d'éther acétique, benzine, benzol, alcool, sulfure de

carbone, acétone, acide acétique cristallisable, chaque cristallisation opérée en 3 ou 4 fractions et ensuite en réunissant les fractions ayant même point de fusion, pour les soumettre à de nouveaux traitements.

Les produits qui, après une double cristallisation dans deux dissolvants différents, ne paraissaient pas avoir subi de modification, surtout comme degré de fusion, ont été considérés comme purs; mais leur

quantité minime n'en a permis que l'analyse élémentaire, sans en approfondir la nature immédiate.

Les fractions fondant au-dessous de 140° et au-dessus de 250°, n'ont pas pu être examinées vu leur quantité minime, pour pouvoir supporter le traitement ci-dessus.

Comme produits purs, caractérisés par le point de fusion uniforme, les auteurs isolèrent les corps suivants :

Numéro	Degré de fusion	ASPECT	C %	H %	O %
1	250°,5 C.	Grandes écailles blanches soyeuses	91,4	8,6	—
2	228	Poudre cristalline jaune clair.....	94,8	5,2	—
3	221,5	Mamelons jaune serin.....	94,3	6	—
4	205	Grandes écailles blanches nacréées avec reflet vert..	92,8	7	—
5	191,5	Gr. écailles blanches nacréées avec fluoresc. verte..	93,2	6,5	—
6	168	Grandes écailles argentées.....	93,4	6,7	—
7	155,5	Grandes écailles argentées.....	93,3	6,8	—
8	153	Ecailles jaune clair légèrement verdâtres.....	93	7,2	—
9	147	Ecaille gris clair argentées	93,2	6,9	—
10	140	Ecailles grises nacréées.....	92,85	7,35	—
11	216	Poudre blanche grise.....	88,75	6,80	4,37
12	230	Poudre blanche grise.....	92,40	7	—
13	245-247	Poudre blanche granuleuse.....	91,80	7,3	—

Du n° 1 au n° 10 les divers corps sont de plus en plus solubles dans l'alcool, la benzine et le benzol; ainsi le n° 1 est difficilement soluble, le n° 10 très soluble.

Les n°s 11, 12 et 13 sont moins purs que les précédents, facilement solubles dans l'alcool et difficilement solubles dans la benzine; en outre leur état de pureté a été moins parfait, que celui des numéros précédents.

Les données de composition centésimale fournies ci-dessus sont basées sur une moyenne de 3 à 4 combustions, sauf dans des cas exceptionnels où les auteurs ont dû se contenter de 2 combustions.

Ces combustions présentaient des difficultés, parce que ces produits bien que combustibles dans un courant d'oxygène, avaient une tendance à se sublimer; aussi les auteurs opéraient-ils la combustion très lentement et progressivement avec une longue colonne de noir de platine ou mieux d'oxyde de cuivre, dont la

partie antérieure n'était chauffée qu'au rouge faible. Certains dosages de carbone étaient effectués avec l'appareil perfectionné de Corleis.

De ces analyses élémentaires il résulte que les formules qui se rapprochent le plus des données numériques obtenues, sont :

(C ⁴ H ²) ⁿ	96 0/0 C	4 0/0 H
(C ⁴ H ³) ⁿ	94,12 0/0 C	5,88 0/0 H
(C ⁴ H ⁴) ⁿ	92,3 0/0 C	7,7 0/0 H
(C ³ H ²) ⁿ	94,74 0/0 C	5,26 0/0 H
(C ³ H ³) ⁿ	92,3 0/0 C	7,7 0/0 H

C'est les deux dernières formules qui paraissent se rapprocher le plus et à premier examen les n°s 1 et 10 paraissent leur correspondre.

La petite quantité de ces fractions n'a pas permis à ces auteurs une étude approfondie de leur constitution.

C'est la fraction n° 1 qui a été relativement la

mieux étudiée, parce qu'on en disposait de quantités plus grandes.

Les oxydants paraissent être sans action et on ne constate pas la production de quinone ; par contre leur action persistante déterminait la combustion totale du carbone en acide carbonique ; tel est le cas de l'acide chromique en solution dans l'acide acétique cristallisable ; le permanganate de potassium, l'acide nitrique, ce qui a permis d'appliquer la méthode de Corleis au dosage du carbone.

Pour ces raisons, après avoir étendu les essais ci-dessus aux portions du petrocène solubles dans le sulfure de carbone et le benzol, ainsi qu'au petrocène extrait aux diverses phases du traitement du pétrole russe et de Galicie, les auteurs ne croient pas que le petrocène contienne des carbures aromatiques.

L'acide nitrique étendu ou concentré (dans le premier cas après une semaine de chauffe) attaque ce produit. Il n'y a que production minime de dérivés nitrés ; par contre il se produit des composés à fonction acide (substances brunes et amorphes) ainsi que des produits résineux ; dans aucun cas on n'a pu obtenir dans cette réaction un composé défini.

L'acide nitrique fumant donne lieu à la formation de dérivés nitrés jaunes.

La solution aqueuse de permanganate de potassium est sans action ; tandis qu'en présence d'acide sulfurique, il y a décoloration du permanganate même à froid avec production d'un composé amorphe, neutre, résistant à tout traitement ultérieur.

En résumé, les réactions d'oxydation, n'ont fourni aucune donnée sur la constitution du composé.

Les produits examinés se combinent avec l'acide picrique donnant des composés instables à un tel point, qu'ils ne peuvent prendre naissance en solution alcoolique, benzinique ou benzolique.

Les meilleurs solvants pour ces composés doubles, qui peuvent être obtenus en mélangeant par parties égales le carbure et l'acide picrique et en chauffant ; mais ces combinaisons moléculaires sont peu stables et se décomposent spontanément et même partiellement par recristallisation dans le chloroforme.

Les fractions du petrocène obtenues plus haut sont en grande partie solubles dans l'acide sulfurique à froid, avec coloration émeraude.

Le brome donne lieu à des dérivés de substitution avec dégagement d'acide bromhydrique ; cette réaction était effectuée en solution dans le sulfure de carbone.

En solution dans l'alcool amylique le sodium hydrogène ces composés par fixation de 4 atomes d'hydro-

gène, ces dérivés ont un point de fusion plus bas et même dans la série de ces composés on a constaté des corps pâteux et fluides.

Les auteurs examinent successivement les fractions point de fusion (p. f) : 205° ; 221° ; 205° ; ce dernier devant, selon les auteurs, correspondre à la formule $(C^3H^2)^5$.

Ces divers composés ne paraissent s'identifier avec aucun des nombres connus et semblent former un groupe nouveau ne paraissant pas se rattacher aux composés aromatiques, ne formant pas oxydation ni chinone, ni dérivés acides carbonylés, mais se comportant d'une façon absolument spéciale.

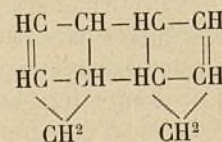
Leur constitution n'est pas connue d'une manière positive et les auteurs proposent de les comprendre sous le nom géométrique de : « petrocènes ».

Les petrocènes pourraient être considérés comme des carbures solides, à haut degré de fusion, produits dans la distillation pyrogénée des résidus du naphte, constituant la « résine du naphte », et répondant à la formule générale C^nH^{2n-20} .

L'hypothèse et la non préexistence est possible, car on n'en a pas rencontré dans le naphte brut.

Les auteurs supposent sous les réserves que comporte pareille affirmation, que les petrocènes ne pouvant être rattachés aux combinaisons aromatiques, si prédominantes dans le goudron de houille, pourraient être dérivés d'autres composés cycliques, tels les polyméthylènes ou naphthènes, par la condensation ou l'enchaînement des cycles à 5 atomes de carbone, soit entre eux, soit avec des cycles à 4 et 6 atomes de carbone, par voie de déshydrogénation partielle.

Des combinaisons condensées de cycles de polyméthylènes sont connues, tel le dicyclopentadiène de Kraemer et Spilker et dont la constitution serait :



Bien que certains auteurs aient prétendu avoir trouvé dans le petrocène des hydrocarbures aromatiques solides, MM. Zaloziecki et Ganz se rangent de l'avis de ceux qui n'en ont pas trouvé.

Les nombreux essais en grand de Letny, Liebermann et Burg sur l'action du surchauffage sur les résidus de distillation du naphte au point de vue de la formation des hydrocarbures aromatiques, ont été négatifs, surtout quant à la production des hydro-

carbures aromatiques solides et plus spécialement de l'anthracène.

Letny qui, dans les goudrons des usines à gaz de Russie (fabriqués avec des résidus de pétrole et du bois) a séparé de la naphthaline, de l'anthracène, du phenanthrène (la teneur du goudron en anthracène était de 3.1 0/0), n'a pu, en faisant distiller les résidus du naphte à travers des conduites chauffées au rouge, conduites remplies de charbon, coke, charbon platiné, asbeste, briques, obtenir que du benzol et homologues, mais ni naphthaline, ni anthracène; vers la fin de la distillation il recueillit une masse paraffineuse de petrocène.

Letny donne les causes en disant: « La teneur du goudron en hydrocarbures solides, sera d'autant plus grande, que la surface de chauffe est plus grande ».

Liebermann et Burg en surchauffant les résidus de distillation du naphte ont bien constaté la production du benzol et homologues, mais pas d'anthracène.

Zaloziecki a fait la même observation dans des essais en grand.

Enfin Charitschkow confirme le même résultat en racontant le sort d'une fabrique établie en vue d'extraire l'anthracène du naphte de Kir Maku près Bakou et qui n'a pu extraire que des corps qui devaient être des petrocènes et pas d'anthracène.

Atterberg prétend que le rendement en produits aromatiques dépend en partie de la richesse du corps employé en hydrogène, en partie de la durée et de la température du surchauffage.

Zaloziecki est d'accord avec cette remarque, conforme à ses observations personnelles et il est d'avis que la surchauffe des résidus de pétrole ne donne naissance qu'à des petrocènes, comme carbures condensés solides.

La formation des hydrocarbures aromatiques solides exige une température du rouge blanc, cas qui ne se produit pas dans les chaudières de dissociation des résidus du naphte et qui au contraire a lieu dans la distillation de la houille, ce qui favorise la production des hydrocarbures aromatiques.

L'étude approfondie de la constitution du petrocène, en le rattachant définitivement à des carbures formés par la condensation des polyméthylènes, élucidera la question de sa formation pyrogénée.

(A Suivre).

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

Par M. COFFIGNIER

Compléments sur les gommes

Nous avons déjà dit que l'industrie appelait indifféremment *gommes* les gommes-résines, les résines et même certaines oleo-résines, ces dernières étant, d'après Gerhardt, des résines chargées d'huiles essentielles. Généralement, on appelle *baumes*, ou oleo-résines, des substances molles ou liquides contenant à l'état de liberté de l'acide cinnamique, de l'acide benzoïque ou ces deux acides réunis.

L'acide benzoïque $C^6H^5CO^2H$, fond à 120° et bout à 250° ; il est facilement sublimable. Il a été découvert en 1608 par Blaise de Vignière en traitant le benjoin.

L'acide cinnamique $C^6H^5-CH=CH-CO^2H$, fond à 135° et bout vers 300° , en se décomposant en partie; il est soluble dans l'éther et l'alcool.

Les gommes-résines contiennent des gommes, des résines, de l'eau, des sels et des huiles volatiles. Leurs densités sont supérieures à celles de l'eau; elles ont en général une odeur forte.

Quant aux résines proprement dites elles proviennent de sécrétions de certains végétaux: un grand nombre d'entre-elles sont fossiles; leur constitution chimique est inconnue, d'une façon à peu près complète.

Pourtant, certaines, comme la résine Dammar ou la résine sandaraque, par exemple, sont généralement envisagées comme les termes d'oxydation au contact de l'air des terpènes. Quelques-unes présentent des caractères acides très marqués; on peut même dire que c'est le plus grand nombre. C'est dans cette classe des résines que l'on rencontre la presque totalité des matières employées dans l'industrie des vernis sous le nom de *gommes*.

Ambre. — Résine fossile qu'on trouve dans toutes les parties du monde, mais principalement sur les bords de la Baltique et dans la Birmanie où on en exploite des mines. Elle est encore connue sous les noms de *Karabé* et de *Succin*. Sur les bords de la Baltique, on trouve l'ambre à la surface de la mer, après les tempêtes, et on le pêche alors avec des filets. On trouve de l'ambre blanc; mais celui qui est offert aux fabricants de vernis est en morceaux peu gros, d'un brun rouge. Il fond, d'après différents auteurs, entre 280 et 315° . Sa densité est égale à 1.080. D'une grande dureté il est néanmoins très peu employé dans la fabrication des vernis malgré l'affirmation contraire suivante: « Le succin sert à

faire les vernis les plus durables, en particulier les vernis gras, dont il est la base fondamentale » (1).

Copals. — Parmi les différents copals, les plus importants sont les suivants :

Zanzibar. — On trouve cette gomme à peu de distance de la côte, à un mètre environ sous un sol sablonneux et rouge ; c'est ce qui explique la *peau* caractéristique de cette gomme.

Demerara. — C'est une gomme assez dure, d'un aspect assez semblable à celui de la gomme de Madagascar ; elle fond au-dessus de 200°, mais elle est relativement peu employée parce qu'elle perd beaucoup à la cuisson. Nous avons obtenu avec cette gomme de très beaux vernis.

Copals d'Afrique — Sous ce nom général on comprend les différents copals dits : Angola, Benguela, Congo, Loango, Aera, Siera Léone, etc. Tous ces copals se trouvent enfouis dans le sol et proviennent certainement d'exsudations de certains arbres. Les indigènes prétendent que le copal acquiert ses propriétés par un séjour prolongé dans le sol. Voici quelques renseignements fournis par Daniel, qui est resté fort longtemps en Afrique :

« Des quantités considérables accumulées par les années sont régulièrement mises à nu et entraînées des déclivités des montagnes par l'action des eaux pendant la saison des pluies..... ; d'autre part aucun arbre copalifère n'existe dans la région où se récolte le copal ; la résine se trouve dans le sol » (2).

Le docteur Welwitsch estime que le copal est une véritable gomme fossile et il prétend que les arbres qui l'ont fourni n'existent plus ; il se base sur ce fait que l'on ne rencontre aucun arbre fournissant une résine analogue là où on recueille le copal d'Angola (3).

Angola. — Le copal d'Angola se trouve souvent à 4 mètres de profondeur. La surface de ce copal est à peau d'oie mais avec un grain plus gros que celui du copal de Zanzibar.

Loango. — C'est un copal assez dur mais de couleur et de propriété très variables. Comme les qualités inférieures sont offertes à bas prix, c'est une gomme intéressante sous ce rapport car elle permet de faire des vernis solides à bon marché.

Congo. — On en rencontre peu, cette variété de copal ressemble beaucoup à l'Angola blanc, mais fond à plus basse température.

(1) Encyclopédie Roret. Fabrication des vernis, page 90.

(2) Quelques observations sur les copals. *Pharmaceutical Journal*, 1857.

(3) Observations sur la gomme copal. *Proceedings of the Linnean Society*, tome IX.

Siera Léone. — Cette excellente gomme, qui est devenue malheureusement une des plus chères, a été importée en Angleterre au siècle dernier ; mais il y a 60 ans, c'est à peine si on en consommait 5 à 6.000 kgs par an, tandis que maintenant la consommation atteint bien 600.000 kgs et il y a des moments où il est fort difficile de se procurer de cette gomme.

Ce n'est pas une gomme fossile. On la récolte sur un arbre de la famille des légumineuses, le *guibourtia copallipera*, à peu près comme on récolte la térébenthine en France.

Manille. — Cette gomme n'est ni un copal tendre, comme la gomme dammar, ni un copal demi dur comme la siera Léone ; elle occupe une place intermédiaire et bien nette entre eux. Les copals de Manille sont les résines fossiles de l'Asie ; il y en a des types dont la ressemblance avec la gomme Kauri, dont nous parlons plus loin, est frappante.

Il paraît que l'on rencontre de ces gommages Manille à l'état fossile, dans des carrières ; que d'autres, les plus tendres, sont récoltées par saignées d'un arbre du genre *Hymenaea*, Singapour, Bornéo, Macarsar et Manille sont les principaux lieux de production.

La gomme Manille est très difficile à travailler.

Kauri. — Cette gomme n'était pas employée dans l'industrie des vernis il y a 70 ans ; les premiers travaux publics sur elle datent de 1843 (1).

Elle provient de la Nouvelle-Zélande qui doit en expédier au moins de 10.000 tonnes par an. Cette résine fossile provient d'un arbre aujourd'hui disparu, là où on trouve la gomme, le pin de la Nouvelle-Zélande, appelé par Guibourt *Dammara Australis*. C'est pour cela qu'on classe la Kauri dans la famille des copals tendres, avec les dammars, ce qui permet de trouver sur cette gomme des appréciations comme la suivante : « le dammar est très tendre et se place au-dessous des copals Manille les plus tendres ; il est seulement un peu plus dur que la colophane » (2).

Ceci est vrai pour le dammar proprement dit (Dammar de Batavia) mais ne doit pas être appliqué, comme le fait M. Levache et d'autres auteurs, à la gomme Kauri.

Le dammar et la Kauri se comportent d'une façon essentiellement différente avec les dissolvants et les qualités les plus communes de Kauri constituent des gommages incomparablement plus dures que le Dammar.

Alors qu'on n'emploie pas le Dammar dans l'in-

(1) R. Thompson. *Annales de physique et de chimie*, p. 499.

(2) Livache. Vernis et huiles siccatives, page 24.

industrie des vernis gras, la Kauri y est au contraire largement employée et les belles qualités de Kauri dont les prix sont le triple de celui du dammar, permettent d'obtenir des vernis gras parfaits et très solides.

C'est pour toutes ces raisons que nous n'avons pas suivi les différents auteurs dans la classification habituelle et que nous avons mis la Kauri nettement à part.

Les arbres à pin qui vivent maintenant à la Nouvelle-Zélande produisent une résine molle inemployable. On pense généralement que son séjour dans le sol la rendra comparable à la Kauri exploitée en ce moment.

La gomme se rencontre à peu de profondeur dans le sol ; son aspect est infiniment variable, on trouve des morceaux très gros (on en a trouvé pesant de 50 à 100 kgs) ou des fragments assez petits. Il y a de la Kauri très brune et de la Kauri extrêmement pâle. L'extraction en est très facile et faite en grande partie par les indigènes.

Dans le commerce, en dehors des différentes nuances, on trouve de la Kauri grattée ou brute avec une échelle de qualités entre les variétés, *complètement grattées* et celles *complètement brutes*.

En dehors des deux types bien nets : Manille et Kauri, on divise généralement les copals en trois classes :

- 1° les copals durs ;
- 2° „ „ demi-durs ;
- 3° „ „ tendres.

Parmi les copals tendres se trouvent placées une série de gommes dont nous ne parlerons pas ici (Damar, sandaraque, mastic) parce que l'industrie des vernis gras ne les utilise pas ; nous en ferons l'étude plus loin.

Voici quelles sont les gommes qui se trouvent dans les deux premières classes :

Copals durs	Copals demi-durs
Zanzibar	Angola rouge
Madagascar	Benguela
	Loango
	Congo
	Siera Léone
	Brésil

Ils sont ainsi placés dans l'ordre de dureté décroissante, d'après Andès.

Cette question de la dureté a été reprise par Max

Bottler qui a observé que tous les copals sont rayés par le sel gemme ; pourtant les copals durs le sont à peine.

On a publié beaucoup de travaux sur la manière de distinguer le copal du succin. M. H. Napier-Draper a indiqué la solubilité du copal dans l'huile de Cajeput et l'insolubilité du succin, même à l'ébullition. M. Reboux (1) a donné toute une série de moyens plus ou moins pratiques, desquels il suffit de retenir le suivant : production d'aiguilles blanches d'acide succinique pendant la distillation de l'ambre, fait d'ailleurs parfaitement connu de tous temps.

Noirs. — Parmi les noirs, les *asphaltes* occupent la place la plus importante. Ce sont des carbures d'hydrogène souillés de quantités plus ou moins fortes de silice et de différents oxydes métalliques. Il en vient du Tyrol, d'Angleterre, des bords de la mer Morte, etc. En France, on en trouve dans l'Ain et dans l'Auvergne. Les différents auteurs donnent pour les asphaltes des densités comprises entre 1.070 et 1.150 ; ils sont incomplètement solubles dans l'alcool et dans l'éther, mais le résidu insoluble est soluble dans l'essence térébenthine. Une variété très estimée et très demandée d'asphalte est connue sous le nom de *Barbados* ; les fabricants de vernis en font une grande consommation.

Le point de fusion des asphaltes est voisin de 100°. Beaucoup de variétés d'asphaltes sont directement solubles dans l'essence de térébenthines, Les autres variétés sont facilement rendues solubles par une action plus ou moins prolongée de la chaleur.

Parmi les différentes matières dissolvantes essayées sur les copals, il convient de signaler l'acide oléique des stéarinereries qui dissoudrait « intégralement » les gommes dures et demi-dures (2), ce qui demande amplement à être vérifié. Les auteurs ajoutent d'ailleurs que le degré de solubilité est variable, mais que le produit de la dissolution est soluble dans l'essence de térébenthine et les huiles et peut donc servir à la fabrication de vernis gras. Nous pensons que pareil produit n'a jamais été employé.

Nous avons donné également les méthodes employées pour déterminer les constantes de gommes.

Voici quelques chiffres complémentaires fournis par le *Moniteur Scientifique* :

(1) *Annales de physique et de chimie*, 1877, t. XI, page 138.

(2) Germot et Rivière, 1884. Brevet 159635.

	Chiffre de l'acide	Indice de Kottstorfer
Demerara dur....	26,6	73,6
Zanzibar.....	indéterminé	89,6 à 92,4
Angola blanc....	»	129,7 à 132,2
» rouge....	»	146,4 à 148
Siera Léone.....	84,6	129
Manille de Bornéo.	141,4	176,7
Kauri moyenne...	63	99,3
» fine.....	51,8	77,4 à 128,8 (?)

MM. Parker et G. Mc. Hkiney, ont indiqué une méthode permettant de déterminer le brome d'addition et le brome de substitution dans l'action du brome sur les gommages (1).

On prépare les quatre solutions suivantes :

Solution $\frac{N}{3}$ de brôme dans le tétrachlorure de carbone ;

Solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude ;

» $\frac{N}{10}$ de soude caustique ;

» $\frac{N}{10}$ d'acide chlorhydrique.

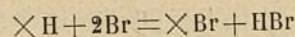
On opère sur un $\frac{1}{4}$ de gramme à 1 gramme de substance dans un ballon de 500 cc. bouché à l'émeri en ajoutant 10 cc. de tétrachlorure de carbone et un excès de la solution de brôme. Il faut laisser la réaction se faire dans l'obscurité, sans présence d'eau ni d'alcool. Au bout de 18 heures, on entoure le ballon de glace et on ajoute, en soulevant à peine le bouchon, recouvert d'un caoutchouc, 25 cc. d'eau pour absorber l'acide bromhydrique formé. On agite et introduit ensuite 20 cc. d'une solution d'iodure de potassium ; à 200 gr. par litre. Le brome en excès déplace l'iode que l'on titre à l'acide de l'hyposulfite de soude (on ajoute avant 75 cc. d'eau).

A l'aide d'un entonnoir à robinet on sépare la partie aqueuse et on la filtre sur une toile. Si la liqueur est bleue on l'additionne de quelques gouttes d'hyposulfite de soude puis on titre à la solution décime de soude, en employant le méthylorange comme indicateur et en opérant dans une capsule en porcelaine. On ajoute la soude en léger excès et on revient avec une solution décime d'acide chlorhydrique, jusqu'à teinte rose. On peut voir que cette méthode repose sur la formation de l'acide brom-

(1) Analyse des graisses et des résines. *Moniteur Scientifique*, juin 1895.

hydrique, quand le brome se fixe par substitution, formation qui n'a pas lieu quand le brome se fixe par simple addition. Le titrage à la soude donne par calcul le brome de substitution.

Le brome d'addition s'obtient en retranchant deux fois le brôme de substitution du brôme total absorbé par suite de la réaction :



Voici les chiffres relatifs à la résine (?) fournis par les auteurs :

Brôme total en 18 heures..	206,5 à 211,7
» d'addition	0
» de substitution	103,25 à 106,35

Les auteurs indiquaient également qu'ils fourniraient par la suite tout une série de nombres. Nous ne les avons pas trouvés, malgré nos recherches.

CH. COFFIGNIER.

La fabrication des parfums synthétiques et artificiels

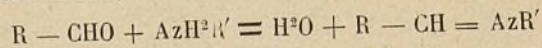
Par J. DESALME (suite)

Nous avons vu que l'on peut préalablement transformer le citral en cyclocitral qui fournit ensuite d'emblée l'ionone par condensation avec l'acétone.

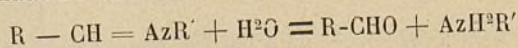
L'isomérisation s'opérant au moyen d'acide sulfurique concentré, il est nécessaire pour éviter une deshydratation à laquelle participerait, pour fournir des produits de condensations inutilisables, le groupement aldéhydique CHO extrêmement mobile, de bloquer pour ainsi dire ce dernier. Mais il faut également que la combinaison dont on se servira laisse facilement isoler le cyclocitral.

Nous avons indiqué déjà un procédé où l'on emploie dans ce but l'acide cyanacétique. Outre que ce dernier est d'un prix très élevé, la manipulation est assez délicate.

Il est bien plus avantageux de tirer parti de la propriété que possèdent les aldéhydes de s'unir aux amines primaires aromatiques en éliminant une molécule d'eau ; il se forme des combinaisons du type



qui régénèrent les deux composants par les acides étendus à l'ébullition, en fixant de l'eau à nouveau :



Il suffira donc de traiter le produit de condensation ci-dessus par l'acide sulfurique concentré à

froid pour obtenir la combinaison correspondant au cyclocitral et une ébullition du produit avec l'eau mettra celui-là en liberté.

Un tel ensemble de réactions vient d'être l'objet d'une demande de brevet (Haarmann et Reimer Patentanmeldung H 24.832).

Un mélange équimoléculaire de citral et d'aniline est soumis à l'action de la chaleur ; il se forme, avec séparation d'eau, le citralidène-aniline.

Si l'on veut éviter une trop forte élévation de température on peut opérer au sein d'un dissolvant tel que l'éther, que l'on distille ensuite.

Le produit brut de la condensation, qui se présente sous la forme d'une masse semi-liquide est introduit lentement et goutte à goutte dans de l'acide sulfurique concentré fortement refroidi et soigneusement agité.

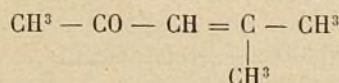
Le mélange est ensuite coulé sur de la glace pilée puis additionné d'une assez grande quantité d'eau.

On porte à l'ébullition au moyen d'un courant de vapeur d'eau qui entraîne le cyclo-citral au fur et à mesure de sa mise en liberté.

Le produit obtenu bout entre 85° et 100° sous la pression de 16 mm. et est soumis tel quel à la condensation avec l'acétone.

Ianthone. — Nous avons indiqué que l'on pouvait, dans la préparation de l'ionone, remplacer l'acétone ordinaire ou diméthylcétone par la méthyléthylcétone et la diéthylcétone.

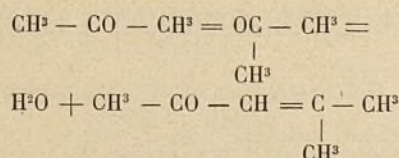
On peut employer d'autres cétones plus complexes et notamment prendre l'oxyde de mésityle :



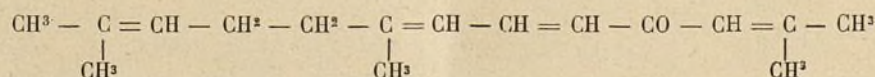
(méthyl 2 — pentène 2 — one 4

qui se prépare facilement par deshydratation de l'acétone au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique sec.

Deux molécules d'acétone prennent part à la réaction et il y a élimination d'une molécule d'eau.

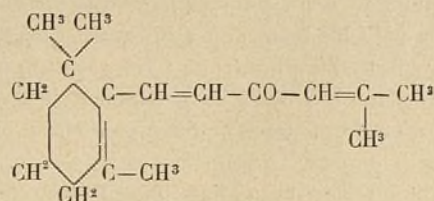


Si l'on condense ce produit avec le citral, on obtient une nouvelle cétone :



(triméthyl 2.6.12 — tridécatétrène 2.6.8.11 — one 10) dénommée *pseudoianthone* par ses inventeurs.

Ce composé s'isomérise par les acides forts en fournissant une cétone cyclique à odeur de violettes, l'*ianthone* ;



Voici le mode opératoire (Durand, Huguenin et Barbier. Brev. fr. 278-338) :

On dissout dans l'alcool méthylique du citral et de l'oxyde de mésityle, puis on ajoute, par 100 gr. de citral employé, 100 cc. de lessive de soude à 10 0/0.

Après un contact de 15 heures, le liquide est acidulé avec l'acide acétique. Un barbotage énergique par la vapeur d'eau entraîne le citral et l'oxyde de mésityle non combinés, ainsi que l'alcool méthylique.

Le liquide restant est épuisé à l'éther qui dissout la pseudoianthone, le dissolvant est chassé au bain-marie, puis on introduit cette cétone dans 6 fois son poids d'acide sulfurique à 65 0/0 fortement refroidi. Après 1/2 heure d'agitation on laisse revenir à la température ordinaire, puis on chauffe à 35° pendant 1/4 d'heure.

Le liquide est versé sur la glace pilée, extrait à l'éther et finalement rectifié dans le vide.

L'ianthone distille aux environs de 162° sous une pression de 10 mm. est constitue un liquide à odeur de violette et d'iris fine et suave.

Nous passerons sous silence divers brevets où sont revendiqués des procédés de condensation du citral et de l'acétone reposant sur l'emploi de chlorure de chaux, d'hypochlorite de soude, de bioxyde de baryum, etc., etc. ; il est manifestement évident que seule l'alcalinité des produits employés provoque la condensation. De même on a employé pour effectuer l'isomérisation de la pseudoionone, du perchlorure de fer, du bisulfate de soude, etc., dans ce cas aussi, seule l'acidité des produits employés entre en jeu.

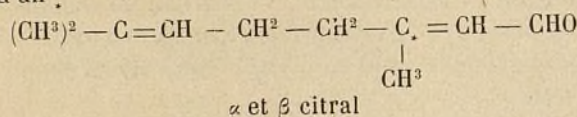
De tels procédés n'ont évidemment pour but que de tourner (?) le brevet de préparation de l'ionone tel que nous l'avons décrit et n'offrent aucune réaction chimique nouvelle, l'ionone obtenue est identi-

que à celle de Tiemann, quoiqu'en disent les auteurs des brevets en question ; ou plus exactement correspond à des mélanges en diverses proportions d' α et de β ionone ; car le produit primitivement obtenu par Tiemann a été depuis caractérisé comme un mélange de deux ionones isomères dénommées α et β . On peut les isoler en employant l'acide acétique et le sulfite d'ammoniaque ; une solution de l'ionone brute dans ces deux corps, barbotée à la vapeur d'eau, laisse passer avec l'eau condensée, la β ionone principalement. La solution restante décomposée par une lessive de soude abandonne l' α ionone (1).

De même on a prétendu isoler de l'essence de lémongrass, deux autres aldéhydes isomères du citral, susceptibles de fournir des ionones différentes.

Il n'existe dans cette essence que deux isomères stéréochimiques du citral dénommés α et β .

L'isomérisie est due à l'atome de carbone marqué d'un .



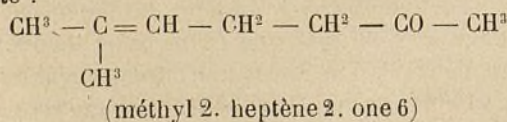
et la stéréoisomérisie de l'ionone est due à l'isomérisie du citral.

Le β citral donne avec un même rendement que son isomère, de l' α ionone (en quantité principale), quand la transformation de la pseudoionone en ionone est effectuée avec de l'acide sulfurique étendu. Au contraire c'est la β ionone qui domine quand on emploie l'acide sulfurique concentré (2).

L'essence de lémongrass renferme, pour un total de 82 0/0 d'aldéhydes, 73 0/0 d' α citral et 8 0/0 de β citral, tandis que le citral extrait de l'essence de verveine française (qui en contient 26 0/0) se compose de 17 à 20 0/0 de β citral et 80 0/0 environ d' α citral.

Un véritable isomère chimique du citral, fournissant une ionone également différente vient d'être préparé synthétiquement (Chemische Fabrik Griesheim-Elektron à Frankfurt a/ Mein — D.R.P. 118.351).

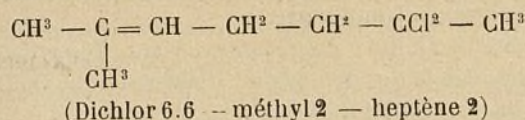
La matière première est la méthylhepténone, produit de dédoublement du géraniol, du citral, du linalool, etc., existant dans plusieurs huiles essentielles. Cette cétone qui possède la constitution suivante :



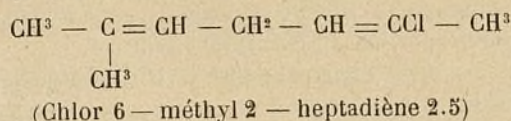
(1) Tiemann Ber. derdeutsch. Chem. Gesell. 31 p. 851 et certif. d'add du 2 mai 1899.

(2) Tiemann-Kerschbaum Ber. d. deut. chem. Gesell, 33, p. 877.

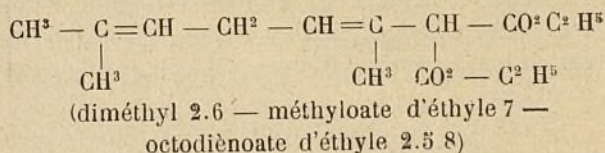
est traitée : 1° par le pentachlorure de phosphore. Il se forme le dichlorure correspondant :



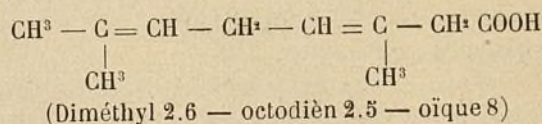
2° qui par élimination de HCl fournit le composé :



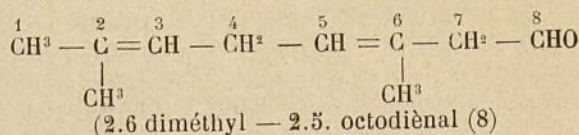
3° ce corps réagit sur l'éther malonique sodé avec élimination de chlorure de sodium et formation de



4° on saponifie cet éther diéthylique pour avoir l'acide correspondant qui par distillation dans le vide perd CO^2 et donne un isomère de l'acide gérannique :



5° La distillation, dans le vide, du sel de baryum de cet acide avec une molécule de formiate de baryum fournit, suivant la méthode générale, l'aldéhyde correspondant à l'acide employé :



aldéhyde isomère du citral. — La double liaison 5 est en 6 dans le citral.

(A Suivre.)

REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

Un nouveau genre de couleur

Par MM. LUMIÈRE

Ces couleurs sont constituées par des matières inertes, telles les oxydes ou carbonates métalliques blancs insolubles ou peu solubles, tels la chaux, la magnésie, l'oxyde de zinc, le carbonate de chaux ou encore la silice, les silicates, le kieselguhr, les silicates de baryte et de chaux, etc. teintés au moyen de couleurs d'aniline ou d'alizarine, en général en

« laquant » les colorants au moyen d'un agent fixateur tel : les sels de chrome, de cuivre, d'alumine, le tannin, l'extrait de sumac, etc. ; et cela en imprégnant de préférence les matières inertes pulvérisées d'avance de ses agents fixateurs, par des lavages dans de l'eau les contenant en solution, puis les immergeant dans le colorant.

On peut aussi d'abord se servir du bain colorant et ensuite du bain fixateur.

MM. Lumière disent qu'il est également possible de se servir de matières mucilagineuses, gelatine, gomme albumine, etc. additionnées ou non, de sels métalliques ou de mordants pour imprégner la matière inerte et teindre à l'ordinaire.

L'exemple suivant est cité :

Faire trois solutions :

A, 150 litres d'eau ; 1 kg. 500 colle forte.

B, 250 litres d'eau ; 2 kg 500, bleu de methytine.

C, 500 litres eau ; 4 kil. tannin.

Mélanger ces trois solutions que l'on porte à l'ébullition, puis ajouter 100 kilogr. de kieselghur. — Passer au filtre presse, ou décanner, sécher, pulvériser et tamiser.

On peut remplacer la kieselghur par la silice, les silicates, les oxydes ou carbonates en un mot par toutes autres substances inertes. — Le tannin peut être remplacé par l'acide gallique, le sumac, les sels métalliques de cuivre, chrome, nickel, fer, cobalt, plomb, etc. Le bleu de methytine par des couleurs quelconques.

Remarque. — Le caractère de nouveauté de ces couleurs est à notre avis plutôt contestable ; les auteurs forment des laques sur des ingrédients inertes et il suffira de nous référer à la « Chimie des matières colorantes organiques » par Nietzki, traduction française de MM. Vancher, Faure et Guyot, page 6 où figure l'alinéa suivant :

« Quelques colorants basiques ont la propriété de teindre le soufre précipité, la terre d'infusoires, la silice gélatineuse, etc. Bien d'autres ouvrages spéciaux mentionnent : « le nouveau genre de couleurs » revendiqué par MM. Lumière.

Alcools carburés solidifiés

L'alcool solidifié par le procédé de M. Denayrouse permet de faire des petits blocs donnant à l'air libre ou dans des appareils à tirage une chaleur considérable qu'on peut obtenir rapidement. Pour l'éclairage on donne à la matière la forme d'une bougie munie au moins d'une mèche nitrée.

Le procédé de M. Denayrouse consiste à englober les particules liquides d'alcool, dans de la nitro-

cellulose ; à cet effet on verse du collodion dans de l'alcool. Le mélange fait on laisse évaporer lentement les solvants du collodion que l'on récupère et l'on obtient une gelée transparente. On peut rendre le produit plus économique et plus actif en ajoutant à l'alcool du benzol ou d'autres carbures à bas prix. En plus de l'application au chauffage on associe une petite quantité de forme à la nitro-cellulose et à l'alcool carburé et on forme des agglomérés par mélange avec le corps celluloïque très divisé : déchets de coton, sciure de bois et même avec du charbon de bois en poudre fine.

Procédé de purification du balata

La *Zeitschrift für angewandte Chemie* parle du procédé de Arendo pour la purification du balata. Le produit commercial est coupé, puis on le fait bouillir avec de l'eau acidulée, on le lave et on le sèche. Ensuite il est traité à un mélange de parties égales de tétra-chlorure de carbone et d'éther de pétrole. On laisse déposer, puis la solution claire est décantée dans un appareil distillatoire contenant de l'eau et l'on distille les dissolvants. Par l'ébullition prolongée on arrive à débarrasser le balata des dernières traces de dissolvants.

Emploi de l'hydrogène électrolytique pour l'éclairage à incandescence

(*Jour. für gasbeleucht.* N° 43)

O. Schmidt a proposé l'emploi de l'hydrogène comprimé à 15° atmosphères dans des cylindres en acier, pour l'éclairage à l'incandescence au moyen de manchons. L'auteur prétend qu'on peut obtenir par l'électrolyse de l'eau 1 m³ d'hydrogène, comprimé à 15° atmosphères, avec une dépense de 6,25 kilowatts-heures, ce qui équivaut au point de vue du rendement lumineux à 80 bougies-heure Hefner, tandis que la même énergie employée à la fabrication du carbure de calcium n'équivaudrait en pouvoir lumineux obtenu avec l'acétylène dérivé qu'à 51 Hefner-heure.

Ce dernier chiffre est toutefois trop bas et 80 Hefner-heures serait dans ce cas également plus près de la réalité.

Les frais d'installation d'une usine à carbure pourraient faire pencher la balance en faveur du procédé, lorsque toutefois la distance n'est pas trop grande entre l'endroit de production et celui de consommation de façon à grever de frais de port excessifs les cylindres en acier d'hydrogène comprimé.

Près des chutes d'eau, l'éclairage électrique est le plus économique ; par contre à des distances des

(1) *Journal de Pléven. et de Cl. 1901 pag. 236 tome 22.*

sources d'énergie où le transport d'électricité cesse d'être pratique, l'hydrogène comprimé peut rendre des services, lorsque cette distance ne dépasse pas certaines limites en rendant par suite des frais de transport, l'avantage à l'acétylène.

**Décomposition des chlorures
par calcination en présence de matières
organiques**

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*,
vol. XX, n° 2, 1901)

M. Herbert-E. Davies ayant eu l'occasion d'apprécier l'importance de la question du dosage du chlorure de sodium en présence de matières organiques diverses, au point de l'arbitrage en cas d'avaries de cargaisons de marchandises à bord des navires, pour élucider si l'avarie est attribuable à l'eau de mer ou à l'eau douce, a constaté, à part les cas où un lavage de la matière de la matière à l'eau distillée permet d'en isoler le chlorure sodique, qu'une incinération était recommandable pour les autres cas, tels pour le sucre, les farines, les mélasses, etc., etc., d'opérer le dosage du chlorure sodique dans les cendres.

L'auteur a constaté en opérant des dosages de chlorure dans le produit d'incinération d'un mélange artificiel et dans des proportions déterminées de chlorure de sodium et de sucre, fécule de pomme de terre, cinchonine, etc.

Il a constaté des différences très notables entre le sel introduit et le sel dosé. D'autre part le sel employé, soumis dans les mêmes conditions à l'action de la chaleur n'a pas varié en poids.

En remplaçant le chlorure sodique par le chlorure de baryum, chlorure de calcium, de magnésium, les cendres fournissaient une teneur en chlore inférieure de beaucoup à celle du chlorure primitivement introduit.

La question se posait si le chlorure subissait une volatilisation partielle dans les conditions de l'expérience ou s'il se décomposait et c'est cette dernière prévision qui s'est trouvée justifiée, par titrage de l'alcalinité du produit d'incinération au moyen d'acide décinormal et du méthylorange, cette alcalinité provenant de la volatilisation d'une partie du chlore.

Dans ces conditions, l'addition de carbonate de sodium aux matières à incinérer se présenta naturellement à l'esprit et la proportion de 5 0/0 a été trouvée favorable au point de vue des résultats obtenus, même en présence de chlorure de magnésium, c'est-à-dire le chlorure le plus sensible à l'action de la chaleur.

Des essais comparatifs effectués avec du sucre, du riz, etc., et du chlorure de sodium ont donné des résultats très concordants.

Enfin M. Davies constate que la perte en chlore se produit uniquement dans la période de destruction de la matière organique et non dans la combustion finale du charbon produit.

L'auteur conclut :

1° L'incinération de matières organiques contenant des chlorures, a lieu avec perte de chlore ;

2° La déperdition en chlore varie directement avec la teneur en chlorures, toutes choses égales d'ailleurs ;

3° La déperdition en chlore a lieu dans la première phase de l'incinération et non dans celle de la combustion ultime du carbone ;

4° La déperdition en chlore peut être entravée par l'addition préalable de 5 0/0 de carbonate sodique en solution et évaporation à sec (pour rendre le mélange homogène) avant l'incinération.

**Dosage du tannin par le procédé
de « International Association of Leather
Trades Chemists**

(*Journal of Society of Chemical Industry*, N° 2, XX, 1901)

En présence de la difficulté d'obtenir une filtration claire au moyen de la peau en poudre, dans l'analyse des produits, tels l'extrait de quebrache, M. Blockey, propose de diluer la solution de façon à obtenir approximativement une teneur de 0 gr. 4 de « tannin » pour 100 cc. au lieu d'établir la concentration par rapport au « total soluble », à raison de 0 gr. 7 p. 100 cc.

Comme exemple, l'extrait de chêne contient 42 0/0 de « total soluble » ou 26 0/0 de « tannin ». Une solution de cet extrait à raison de 0 gr. 7 pour 100 cc. de « total soluble » correspondrait à une teneur de 0 gr. 4 de tannin p. 100 cc.

Par contre, l'extrait de guebrache en solution à 0 gr. 7 de « total soluble » p. 100 cc., correspond à une teneur de 0 gr. 6 de « tannin ».

Ce « modus faciendi », d'après les exemples rapportés par M. Procter, donne avec le quebracho entre autres une teneur en tannin plus élevée et cela de la quantité dont baisse la teneur en insoluble, ce qui est conforme aux résultats des essais de M. Searle, qui est d'avis que la plus grande partie de « l'insoluble » obtenu par l'ancien procédé devait être estimé en « tannin », dont il présentait la valeur.

La conférence de la I. A. L. T. C. qui a siégé à Paris en 1900 a adopté la proposition de M. Blockey,

décidant que les solutions d'extraits pour analyse, devaient être ramenées à une teneur en « matière tannante » n'excédant pas 0 gr. 45 par 100 cc. et n'étant pas inférieure à 0 gr. 35.

N. CHERCHEFFSKY.

BIBLIOGRAPHIE

Méthodes Volumétriques

Par Louis DUPARC et Auguste LEUBA

Ce recueil classe les méthodes volumétriques suivant la méthode employée dans les traités de Mohr, Fleischer, etc., c'est-à-dire en groupant à chaque procédé préconisé, tous les métaux susceptibles d'être ainsi dosés. — Les auteurs divisent les procédés volumétriques en :

Méthodes par oxydation et réduction : méthodes au permanganate de potassium, iodométrie, chlorométrie.

Méthode par saturation ou neutralisation : alcalimétrie, acidimétrie.

Méthodes par précipitation.

Ce petit volume publié dans un but didactique, a pour but dans l'esprit des auteurs, par le groupement des procédés ci-dessus, de faciliter l'effort de mémoire à l'élève, en rapprochant les corps dont le dosage volumétrique peut être effectué par le même procédé.

Ce recueil ne comporte que les principales analyses et est surtout de quelque intérêt aux débutants en analyse quantitative.

N. CH.

BREVETS D'INVENTION

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

307 989 — 9 février 1901. — **Société W. Leyendecker et Cie** — Procédé pour rendre le plomb plus inattaquable par les acides et autres réactifs chimiques.

Dans la construction d'appareils en plomb destinés à servir à des opérations chimiques et plus particulièrement des appareils avec lesquelles l'acide sulfurique vient en contact, on a jusqu'ici employé, à maintes reprises, le plomb antimonieux, ou plomb aigre, qui consiste généralement en un alliage de plomb avec un antimoine de plomb, renfermant de 15 à 25 pour cent d'antimoine.

Les inventeurs ajoutent au plomb, non seulement de l'antimoine, mais de petites quantités de cuivre, soit seul soit avec une faible addition d'antimoine; de cette manière, l'inattaquabilité du plomb par les acides et autres réactifs chimiques est beaucoup plus grande qu'elle ne l'était jusqu'ici.

La proportion des métaux à ajouter doit être très minime; elle est confinée entre certaines limites déter-

minées par l'usage auquel le plomb est destiné. Les métaux sont ajoutés au plomb, à l'état fluide, et il faut avoir soin qu'ils se mélangent au plomb d'une façon aussi uniforme que possible.

308 032 — 11 février 1901 — **Besemfelder**. — Procédé pour réduire les mélanges des gaz ammoniacaux en cyanures.

Les gaz sont débarrassés de la vapeur d'eau par refroidissement, de préférence par le contact direct avec une lessive caustique qui libère en même temps l'ammoniaque des sels d'ammonium en dissolution dans l'eau de condensation en l'incorporant au courant gazeux, et permet de supprimer la séparation de l'ammonium volatil et de le fixer dans des appareils de distillation.

Cette opération peut être complétée en faveur de l'extraction de cyanure en faisant passer les gaz refroidis, à la température de la lessive, sur de la chaux caustique ou d'autres corps alcalins et hygroscopiques, de façon à obtenir un courant gazeux, complètement exempt de vapeur d'eau et d'acide.

L'opération peut s'accomplir en deux phases :

La première s'effectue de la façon suivante : les gaz chauds sont introduits par le bas dans un appareil à cordes ou à chaînes, analogue à celui employé dans la carbonisation des lessives de soude, et vont en sens contraire du liquide réfrigérant, rendu fortement alcalin et tombant le long des chaînes. Une tour à plaques (système Lunge) serait avantageuse à ce liquide réfrigérant; mais, dans ce cas, elle se bouche facilement par les dépôts de sels et de goudron. Sur leur parcours en sens inverse de la lessive, les gaz se refroidissent à la température de la lessive qui entre, ce qui condense la vapeur d'eau à la tension correspondant à cette température, tandis que l'alcalinité du liquide réfrigérant enlève en même temps les acides libres du courant gazeux et les bases volatiles des vapeurs de leurs sels pour incorporer ces bases audit courant, ce qui supprime la séparation de l'eau ammoniacale brute.

L'abaissement à la température d'entrée du liquide réfrigérant est obtenu par la longueur de la durée de contact et de parcours, facteurs qui sont déterminés par la hauteur de la tour ou par le passage du courant gazeux dans plusieurs tours et le nombre de cordes ou de chaînes.

Le séchage complet des gaz s'effectue avantageusement parce que l'aspirateur, qui a aspiré les gaz à travers les tours, amène ces gaz à travers des sécheurs remplis de chaux caustique ou d'autres matières hygroscopiques et fortement alcalines, et ce, avant que les gaz, parfaitement secs et exempts d'acides, aillent à la réduction en cyanogène et soient soumis à la seconde phase du procédé.

A cet effet, on refoule, après la préparation préalable de l'appareil de réduction (producteur du cyanogène), le mélange de gaz ammoniacaux, contenu dans ce dernier, par l'introduction de restes de gaz subsistant après

l'enlèvement du cyanure formé auparavant. Ensuite, on brûle les dépôts et on chauffe à la température de réaction, après quoi l'acide carbonique et les gaz de combustion, contenant de l'oxygène de l'air, seront refoulés par une nouvelle introduction de « *restes de gaz* » dans l'appareil de réduction qui est maintenant prêt à la réception du mélange de gaz ammoniacaux, en vue de la réduction en cyanure, d'après les procédés connus.

308 089 — 9 février 1901. — **A. Barriol** — **Carbure manufacturé**

Le carbure manufacturé n'a pas le mauvais goût du carbure ordinaire; il se conserve très longtemps sans déperdition, alors que le carbure ordinaire perd très rapidement ses qualités.

Il peut être exposé à l'air, à une certaine humidité même, sans répandre de mauvais goût et sans altération.

Mis dans l'eau, il n'est attaqué que partiellement, ne dégage de gaz que par petites quantités, tandis que le carbure ordinaire entre immédiatement en effervescence.

Isolé, ou retiré de l'eau, la production du gaz cesse jusqu'à ce qu'il soit remis en contact.

La surproduction étant évitée, tous les dangers de l'emploi du carbure disparaissent également.

Le carbure manufacturé n'encrasse pas les appareils, quelle que soit la grandeur des morceaux.

Pour la préparation de ce carbure, on emploie un bain, de préférence chaud, composé d'environ cent litres d'huile de lin, cinquante litres de pétrole, trois à quatre kg. de cire, un litre d'alcool et un litre de vernis du Japon.

L'huile peut être remplacée par tout autre matière grasse, telles que graisses, beurre, vaseline, glycérine etc.. Le pétrole pourra être remplacé par tout produit bitumineux, ou ayant les mêmes propriétés que le pétrole: schistes, etc.

La préparation peut varier suivant le résultat qu'on veut obtenir; on peut augmenter ou diminuer la dose de l'un de ces produits, ou même supprimer un ou deux de ces produits. La coloration peut être faite non seulement en noir, mais aussi en violet, en bleu, etc.

Le carbure manufacturé est placé dans un panier grillagé, que l'on place dans le bain, pendant une minute; on le sort ensuite et on le place sur un égouttoir, pendant quelques heures, pour le laisser complètement sécher.

301 138 — 14 février 1901. — **Ernst Wirth** — **Procédé de fabrication d'un gaz nitrodérivé du carbazol au moyen du nitrosocarbazol.**

Pour fabriquer le nitrodérivé du carbazol, on traite le nitrosocarbazol par l'acide nitrique du poids spécifique de 1,2 lentement et en chauffant; si l'acide est concentré, on opère à froid, en chauffant, le cas échéant, pour accélérer la réaction.

Si, en cas d'emploi de nitrocarbazol impur provenant d'anthracène brut, il se formait des nitrodérivés d'homologues du carbazol, ils seraient fort peu abondants et

n'exerceraient aucune influence sur les propriétés des nitrodérivés du carbazol.

On peut opérer comme suit:

On fait dissoudre 100 kg. de nitrosocarbazol dans 100 kg. de benzol. Au lieu de cette dissolution, on peut aussi employer directement la solution obtenue lorsque, pour épurer l'anthracène brut, on le traite par l'acide nitreux en présence de dissolvants indifférents. On décompose la solution de nitrosocarbazol, dans un récipient formé avec conduite d'évacuation pour les gaz, par 100 kg. d'acide nitrique, du poids spécifique 1,2 et, en chauffant lentement, on remue jusqu'à ce que tout le nitrosocarbazol ait disparu au sein de la solution, ce que l'on reconnaît par ce fait que, dans la solution traitée par l'acide sulfurique concentré, il ne se sépare plus de produit d'oxydation vert du carbazol.

Les vapeurs nitrées s'échappant lors de la réaction peuvent, à la manière connue, être transformées en acide nitrique ou nitreux, et utilisées pour mettre en œuvre le présent procédé ou pour épurer l'anthracène brut. On filtre à chaud ou à froid la masse, résultant de la réaction, et on lave à l'eau le résidu. Pour épurer davantage, on fait bouillir la combinaison avec du benzol, ou une autre matière analogue, qui ne dissout que des traces de nitrocarbazol. Le dissolvant, qui reste, peut servir pour une nouvelle opération, de même que l'acide nitrique, après rétablissement du degré de concentration nécessaire.

308 298 — 21 février 1901. — **Angibaud** — **Nouveau produit dénommé « Superphosphate Comète »**

Le bisulfate de soude, résidu de la fabrication d'acide nitrique, est un produit encombrant et dangereux au premier chef.

Jusqu'à ce jour, les producteurs d'acide nitrique n'ont pu se débarrasser facilement de ce résidu.

Le bisulfate de soude est retiré des chaudières desquelles on vient d'extraire l'acide nitrique produit par la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude, et est reçu dans des bassins, où on le laisse cristalliser avant de l'enlever.

Dans les bassins où l'on va recueillir le bisulfate de soude, on peut mettre d'avance des phosphates de chaux en poudre et en quantité déterminée, suivant la quantité de bisulfate à recueillir.

A mesure de l'arrivée du bisulfate liquide, la masse est brassée, au moyen de râtaux, par des manœuvres ou autres, et le phosphate de chaux est immédiatement transformé en superphosphate, dont la solubilité est presque aussi grande dans l'eau que dans le citrate d'ammoniaque.

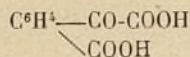
Le superphosphate, produit par ce nouveau procédé, peut être déversé dans des chambres, comme pour la fabrication du superphosphate ordinaire; en tous cas, il peut être retiré des bassins sans aucun danger, le bisulfate étant alors transformé en une masse pâteuse inoffensive.

Quelques jours après, le superphosphate obtenu peut être pulvérisé par les moyens ordinaires et livré à l'agriculture.

Le sulfate de soude, qui se trouve dans ce superphosphate par suite de l'emploi du bisulfate de soude, ne nuit nullement aux résultats que donne ordinairement cet engrais; au contraire, il est parfaitement établi que certaines plantes absorbent et s'assimilent de la soude, faute de potasse.

308372 — 22 février 1901. — Zühl — **Procédé pour la préparation d'une composition similaire au celluloïd.**

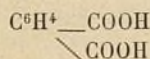
Les acides multibasiques de la série aromatique (série du benzol), ou leurs dérivés, dissolvent très bien la nitrocellulose. Il est établi que surtout l'acide phtalique (*phtal*), l'anhydride de l'acide orthophtalique (*orthophtal*), l'acide de phtalone (*phtalon*), suivant la formule constitutive



et l'acide tricarbonique du benzol, ainsi que les *éthers* de ces acides, sont propres à remplacer, entièrement ou en partie, le camphre pour la fabrication du celluloïd.

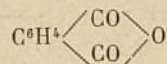
Les exemples suivants feront mieux comprendre le procédé:

1° On mélange 100 kg. de nitrocellulose avec une solution de 50 kg. d'acide phtalique:

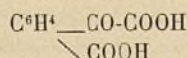


et on les traite ensuite de la manière ordinairement employée pour la fabrication du celluloïd;

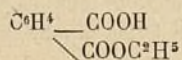
2° On traite, de la même manière, 80 kg. de nitrocellulose avec 40 kg. d'anhydride d'acide phtalique:



3° On traite, de la même manière, 70 kg. de nitrocellulose avec 30 kg. d'acide d'orthophtalone:



4° On traite, de la même manière, 200 kg. de nitrocellulose avec 100 kg. de monoéthyléther d'acide phtalique:



308323 — 21 février 1901. — Drapier et Dubois — **Procédé pour produire l'alcool solidifié**

Ce procédé comprend deux phases distinctes:

1° La préparation du coagulum ou gelée.

2° Le remplacement de l'eau, contenue dans ce coagulum par l'alcool.

La préparation du coagulum se fait au moyen de la

gélase (ou algueusine, gomme marine, mousse de Chine, Haï-thao, Ly-cho, Thao français, fucus français, fucus japonais, etc...) On fait dissoudre à l'ébullition 1/2 à 2 parties de gélase dans 100 parties d'eau; on laisse coaguler par refroidissement. La gelée peut être préparée avec toute matière autre que la gélase, qui soit suffisamment coagulante et, en outre, insoluble dans l'alcool.

Cette gelée est ensuite découpée ou moulée. Quand la gelée est ainsi préparée, on opère le remplacement de l'eau qui s'y trouve par de l'alcool. A cet effet, on fait macérer le coagulum dans de l'alcool à 95°: il s'établit un échange entre l'eau existant dans la gelée et l'alcool qui l'entoure. Au bout de quelque temps, le coagulum contient une assez grande proportion d'alcool pour pouvoir brûler en ne laissant qu'un résidu insignifiant; il constitue, en cet état, l'alcool solide ou solidifié.

L'échange entre l'eau de la gelée et l'alcool a lieu, soit en vertu de la diffusion, soit par l'une ou l'autre de ces deux actions.

Le produit peut être coloré à l'aide de matières appropriées; on peut le parfumer de manière à ce qu'il répande, pendant la combustion, une odeur agréable.

On obtient ainsi une substance brûlant parfaitement, en ne laissant que très peu de résidu, ne répandant pas de mauvaise odeur à la combustion et évitant les dangers et les inconvénients inhérents à l'emploi de l'alcool liquide, comme combustible.

308455 — 25 février 1901. — Hatmaker — **Procédé pour obtenir des solutions de caséine pure**

On prend du lait duquel les parties grasses ont été bien séparées à l'aide d'un appareil centrifuge; autrement, on le chauffe à environ 38° centigrades et on le mélange avec une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué pour déterminer la précipitation de la caséine sous forme de lait caillé. On lave alors ce lait caillé et, si on le sèche, il prend une couleur jaune, due principalement à la présence des sels de calcium.

On dissout le lait caillé dans une dissolution alcaline, par exemple de bicarbonate de soude. L'agitation et le chauffage graduels du mélange faciliteront la dissolution du lait caillé.

On donne à cette solution la consistance du lait en y ajoutant de l'eau, qu'on chauffe préalablement à environ 38° centigrades et, on précipite à nouveau la caséine en mélangeant avec elle une quantité suffisante d'acide dilué. Lorsque la précipitation est complète, on soutire la partie aqueuse. On lave alors le précipité avec de l'eau froide pour enlever toutes les traces adhérentes d'acides et d'autres impuretés.

Si on sèche alors le lait caillé, on trouve qu'il a perdu sa couleur jaune, les sels de chaux ayant été enlevés par l'acide acétique et entraînés dans la partie liquide et durant les lavages subséquents.

On dissout alors la caséine précipitée à nouveau dans une solution alcaline convenable, par exemple de bicar-

nate de soude, avec ou sans l'aide de la chaleur ; alors, en ajoutant de l'eau, on donne à la solution à peu près la consistance du lait. On la turbine dans un appareil centrifuge ; ce turbinage sépare presque complètement la caséine des impuretés qu'elle contient et se trouve si pure qu'elle peut être séchée sous forme d'une couche mince, ou pellicule, sur une surface chauffée, à 100 ou 120° cent. sans causer la décoloration du produit séché ni le moindre développement d'odeur.

Un kilogramme environ de bicarbonate de soude dissout le lait caillé précipité d'environ 1000 litres de lait écrémé, si le lait caillé a été bien lavé et s'il est bien exempt d'acides. Il est mieux d'ajouter cette quantité de bicarbonate de soude à une petite quantité d'eau et de dissoudre la caséine dedans, de façon à ne pas trop affaiblir l'alcalinité, et alors de diluer la solution ainsi obtenue en y ajoutant de l'eau pour l'amener à la consistance voulue.

Tout alcali convenable peut être employé, au lieu de bicarbonate de soude, pour neutraliser et dissoudre le lait caillé ou caséine.

On veillera à ce que la dissolution de la caséine soit bien complète ; pour retenir les particules, qui n'auraient pas été dissoutes, les solutions seront filtrées sur un tamis à petites mailles.

308 506. — 26 février 1901. — **Société Fabrik chemischer Präparate von D. Richard Stahmer.** — **Procédé de fabrication d'une hydrocellulose acétylée.**

On mélange 100 parties d'hydrocellulose (obtenue par l'action du vinaigre glacé et du chlore sur la cellulose) avec 350 parties de vinaigre glacé (acide acétique cristallisable), et on ajoute 350 parties de chlorure d'acétyle ; il se produit immédiatement une forte réaction pendant laquelle il se sépare beaucoup d'acide chlorhydrique, en même temps qu'il y a un grand dégagement de chaleur.

Dès que la réaction commence à faiblir, on ajoute de petites quantités d'acide sulfurique concentré, on agite et on chauffe à 60-70°.

La séparation d'acide chlorhydrique continue alors et il se forme une bouillie épaisse qu'on maintient encore pendant quelque temps à la température de 65-70°, jusqu'à ce qu'elle soit devenue très liquide.

Une prise d'essai se dissout alors clairement dans l'alcool.

Si, à ce moment, on verse le produit de la réaction dans de l'eau, l'hydrocellulose acétylée se précipite sous forme de morceaux d'un blanc bleuâtre, tirant sur l'opale, et insolubles dans l'eau. On les comprime à plusieurs reprises, en les soumettant à un lavage réitéré avec de l'eau, dans des filtres de toile, jusqu'à ce que leur réaction ne soit plus que légèrement acide, après quoi on dissout cette masse dans de l'alcool à 95 pour cent, à la température du bain-marie.

Ainsi diluée, la solution peut être filtrée facilement sur de l'ouate et être débarrassée de ses impuretés. Elle consiste en une masse presque transparente, un peu laiteuse, tirant sur l'opale ; à la température ordinaire, elle prend la consistance de la gélatine et possède la propriété curieuse de ne plus être précipitée par l'eau. Même, ses dissolutions dans l'acétone ne sont pas précipitées par de grandes quantités d'eau.

Lorsqu'on fait vaporiser une solution aqueuse alcoolique de ce genre, il reste une pellicule ferme, transparente, qui est devenue alors complètement insoluble dans l'eau.

Les dérivés acétylés, obtenus de cette manière, sont destinés à être employés en solution aqueuse alcoolique, principalement pour la photographie, pour fabriquer des tissus imperméables, des vernis, etc..

308 343. — 27 février 1901. — **Briclot.** — **Vernis émail résistant à la chaleur pour tous métaux.**

On prend sous forme de tournure ou limaille ;

12 kg. de cuivre jaune,

10 » » rouge,

8 » d'acier doux,

6 » » sec.

On traite pendant 1 heure à l'acide sulfurique afin de détruire toutes les matières grasses adhérentes ; on lave à grande eau et on chauffe à +200° pour faire disparaître toute trace de matières grasses.

Le cuivre jaune et le cuivre rouge sont traités à l'acide azotique ; on agite le bain jusqu'à dissolution de ces métaux ; on verse ensuite 5 litres d'eau de Javel concentrée, et on décante afin de séparer l'acide.

Ensuite, la composition est mise dans une caisse formant tamis à mailles serrées.

L'acier sec et doux sont traités par l'acide sulfurique concentré et subissent la même opération que ci-dessus ; ces métaux doivent rester environ 2 jours dans le bain que l'on agite à plusieurs reprises.

On verse ensuite lentement 5 litres d'ammoniaque et on sépare l'acide par décantation.

Cette seconde composition, ainsi obtenue, est ajoutée à la première dans le tamis ; on lave à l'eau de Javel concentrée, après passage des métaux à travers le tamis.

On passe à travers une flanelle et on traite par 7 litres d'ammoniaque puis on repasse à travers la flanelle.

On met cette composition dans un récipient en cuivre jaune que l'on chauffe à 200° pour faire évaporer ; on agite, puis on tamise.

Les métaux doivent être broyés à l'huile de lin cuite à haute température ; on y ajoute 2 kg. de noir léger, humecté avec de la benzine. On mêle la composition métallique avec l'huile de lin et le noir léger et on broie le tout ensemble.

Après broyage, on met la composition dans un sac métallique très serré, dont l'intérieur est garni d'une toile de chanvre.

Le sac est ensuite mis dans une chaudière, contenant de l'huile de lin, que l'on chauffe à très haute température : l'huile absorbe toute la composition métallique.

On prépare ensuite le mélange suivant :

Vingt litres de goudron de Norvège sont intimement mélangés avec 4 litres de benzine rectifiée ; on laisse reposer, pendant 2 heures, et on sépare par décantation les matières grasses.

Pour préparer la première couche de fond de l'émail, on emploie 2 kg. de noir léger ; pour la couche définitive, on emploie 3 kg. de noir stéarine et 2 kg. de noir d'ivoire broyés avec de la benzine raffinée ; on obtient ainsi un très beau noir.

On prend ensuite 10 litres de gomme Bombay liquide, 4 kg. de gomme Damas, 10 kg. de bitume de Judée raffiné liquide, 5 kg. de brai de goudron de Norvège liquide, 4 kg. de succin jaune, 26 litres d'huile de lin cuite à très haute température avec la composition métallique, puis 10 litres de pétrole.

Une fois tous ces mélanges faits, on met la masse dans un matras ou chaudière ; on chauffe à 200°, pendant une heure, afin d'obtenir un mélange intime des matières et le rendre bien fluide ; on retire du feu et on laisse refroidir pendant une heure ; ensuite, on filtre plusieurs fois sur des tissus bien serrés, tels que la flanelle.

Après le quatrième filtrage, on met le produit dans un réservoir ; on laisse reposer pendant 8 jours et on a alors l'émail prêt à être employé.

Pour l'usage, on étend cet émail au pinceau ou en faisant tremper l'objet à émailler, et on le fait cuire, pendant deux heures, à + 150°.

Pour la fabrication de l'émail de couleur, on broie les couleurs désirées avec de l'huile cuite, chauffée à haute température, avec la composition métallique et du pétrole raffiné.

308 628. — 1^{er} mars 1901. — Skoglund. — Mélange de sel explosible.

On fait dissoudre dans de l'eau des poids sensiblement équivalents de nitrate de soude commercial et de sulfate d'ammoniaque et on mélange bien la solution.

Des particules insolubles suspendues peuvent se déposer et la solution claire, qui surnage, est refroidie et forcée de cristalliser. Plus la solution est diluée, plus sont purs les cristaux qui consistent en sels de Glauber et, conséquemment, la perte des sels, les plus coûteux est moindre.

On soutire des cristaux la solution claire, la liqueur-mère.

Les cristaux sont un produit secondaire et peuvent être employés dans un but quelconque.

On ajoute une solution, par exemple, de nitrate de calcium, équivalente à la quantité de sulfates contenus dans la liqueur : on peut en ajouter une plus faible quantité, quand tout l'acide sulfurique est précipité. On laisse déposer le précipité et on laisse évaporer à sec le liquide clair surnageant.

Le sulfate précipité constitue un produit secondaire et peut être employé dans un but quelconque. On laisse sécher le résidu de sel, on le pulvérise, et alors, il est prêt à être employé.

Au lieu de faire évaporer toute l'eau, on peut faire cristalliser la liqueur-mère et obtenir ainsi un mélange de sels contenant un haut pourcentage de nitrate d'ammoniaque.

300 791. — 7 mars 1901. — Compagnie Universelle d'Acétylène. — Procédé de fabrication d'agglomérés de carbure de calcium.

Le carbure de calcium est finement pulvérisé dans des broyeurs hermétiques, ou mieux en présence du pétrole ou d'une huile similaire, de manière à éviter toute hydratation.

Deux moyens peuvent être employés pour effectuer la pulvérisation :

1^o Au moyen d'un broyeur composé d'une série de paires de cylindres superposés ;

2^o Au moyen d'un moulin à meules verticales, tournant dans une auge circulaire, contenant du pétrole et dans laquelle on projette le carbure à pulvériser. Ce dernier est écrasé par les meules sous le pétrole.

Une fois pulvérisé, le carbure de calcium est mis à égoutter sur des tamis jusqu'à dessiccation convenable ; ensuite, on le mélange très intimement, par malaxage, avec de 5 à 15 0/0 de son poids de goudron ordinaire ou d'un mélange convenable de brai et d'huile grasse. Le malaxage s'opère dans de très bonnes conditions, à l'aide du système de meuletons employés pour la fabrication de la pâte à électrode.

Ces deux opérations : broyage du carbure et préparation de la pâte peuvent être opérées en une seule dans le cas où l'on désire obtenir une pâte contenant un pourcentage élevé de goudron.

Le broyage peut s'effectuer en présence du goudron.

Ce procédé permet de supprimer l'emploi du pétrole et il est plus économique. Il peut être admis dans le cas où l'on aura à préparer une pâte un peu grasse ; mais, les résultats seront bien meilleurs avec l'emploi du pétrole, dans le cas où l'on désire conserver au carbure tout son rendement en gaz et surtout obtenir une pâte contenant peu de goudron, auquel cas l'enrobage du carbure, pendant l'opération, serait insuffisant pour éviter toute hydratation.

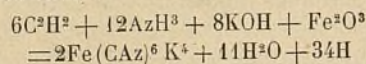
A l'aide d'une presse, la pâte ainsi préparée est fortement comprimée dans des moules ou étirée à la filière. Les agglomérés sont enfin cuits au four à la température nécessaire pour carboniser l'agglomérant.

Comme on le voit, le procédé ne diffère de celui employé pour la fabrication des électrodes au charbon que par le mode de pulvérisation du carbure de calcium sous le pétrole ou une huile analogue, ou en présence du goudron, de manière à éviter toute hydratation par suite de l'action de l'air.

308 808. — 8 mars 1901. — **Société anonyme des Usines de Castelet.** — **Procédé de fabrication des ferrocyanures reposant sur l'action, sous l'influence de la chaleur, d'un mélange d'acétylène et de gaz ammoniac sur de l'oxyde de fer mélangé à un oxyde hydraté ou carbonate.**

Pour préparer, par exemple, le ferrocyanure de potassium, on fait un mélange intime d'oxyde de fer et de carbonate ou d'hydrate d'oxyde de potassium, qui est introduit dans un récipient étanche, chauffé à la température du rouge naissant et, dans lequel on fait passer un mélange gazeux formé d'un tiers d'acétylène et de deux tiers de gaz ammoniac.

Il se forme du ferrocyanure de potassium d'après l'équation suivante :



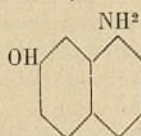
La masse, dissoute dans l'eau bouillante, puis décantée, fournit par refroidissement le ferrocyanure cristallisé.

Si l'on veut préparer le ferrocyanure d'un autre métal, il suffit de remplacer la potasse par l'oxyde, l'oxyde hydraté ou carbonaté du métal voulu.

308 829. — 8 mars 1901. — **Kœchlin.** — **Fabrication d'un colorant noir.**

Ce colorant noir est produit par la combinaison de amidonaphtol (ou de l'acide Clève) avec l'orthochlorbinitrobenzène en solution alcoolique en présence de soude caustique et en chauffant avec du sulfure de sodium et du soufre.

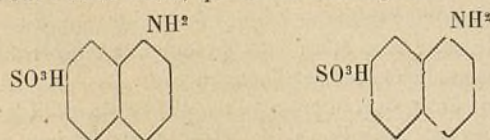
On combine l'amidonaphtol 1-7, ayant les groupes (OH) et (NH²) dans un autre noyau :



avec le chlorbinitrobenzène, en solution alcoolique, en présence de soude caustique et on ajoute 1 partie du produit obtenu à 3 parties de sulfure de sodium et à 1 partie de soufre, que l'on a maintenu à une température de 170-175° (dans un bain d'huile) en ajoutant un peu d'eau. Il suffit de chauffer, pendant une heure à une heure et demie, pour avoir le noir direct.

Ce procédé, par l'amidonaphtol 4-7, donne un noir analogue à celui d'aniline.

Pour l'acide Clève, qui est un mélange de :



et qui sert à la préparation de l'amidonaphtol en fondant l'acide Clève avec de la potasse caustique, on le combine avec l'orthochlorbinitrobenzène, en solution alcoolique, en présence de soude caustique, et en chauffant une partie

du produit obtenu avec deux parties de soufre et quatre parties de sulfure de sodium à 180° centigrades.

308 734 — 5 mars 1901. — **Wège.** — **Procédé pour la fabrication de laques et vernis vulcanisés.**

On se sert de vernis à la térébenthine ou à l'huile que l'on mélange intimement avec une quantité de caoutchouc ou de gutta-percha variant de 1/2 kg. à 20 kg., ou même davantage, pour 100 kg. de laque ou de vernis, de sorte que le tout forme un liquide complètement blanc.

L'union intime du vernis et du caoutchouc réussit surtout lorsqu'on dissout à chaud ou à froid, préalablement, le caoutchouc avec un des agents connus comme dissolvant, tels que benzine, benzol, etc., et qu'on mélange ce caoutchouc dissous avec le vernis ou la laque et qu'on chauffe ce mélange jusqu'à formation d'un liquide blanc apparaissant à une température de 80° centigrades.

On prend alors 100 kg. de ce mélange et on y ajoute, suivant le besoin, depuis un quart jusqu'à 40 kg. et même davantage de soufre ; on chauffe le vernis ou la laque jusqu'à 120-160°, ou davantage, jusqu'à ce que le soufre en excédent se vaporise.

Un vernis-laque ainsi produit est, en réalité, une laque liquide élastique ou une laque en caoutchouc durci, débarrassée du soufre en excédent : c'est donc un produit tout nouveau. Il diffère des laques similaires qui sont fabriquées avec du caoutchouc vulcanisé, avant le mélange avec la solution de résine, et même de la laque du brevet américain n° 146 387 qui est préparée avec du caoutchouc déshydraté, en ce sens que, dans ces laques, le caoutchouc s'élimine à nouveau quand on refroidit le mélange, tandis que la laque présente forme une masse homogène.

Ces vernis vulcanisés sèchent à la température normale sans qu'il soit nécessaire de les exposer à une chaleur vulcanisante, et ils donnent un enduit qui réunit les avantages d'un caoutchouc vulcanisé avec une laque supérieure. Dans l'industrie, leur application est d'un usage pour ainsi dire illimité.

308 916 — 12 mars 1901. — **Urbain.** — **Procédé et appareil pour la fabrication du tétrachlorure de carbone.**

Le sulfure de carbone est additionné de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans la proportion de 2 g. Al³Cl⁶ pour 100 g. de CS². On porte à l'ébullition pendant une demi-heure environ. On laisse refroidir, puis on fait passer le courant de chlore, parfaitement sec et exempt d'autres gaz, autant que possible, jusqu'à ce que le poids primitif ait augmenté dans la proportion de 3,83 pour 1, c'est-à-dire qu'un kg. initial de CS² devra peser 3.830 kg. après le passage du chlore. A ce moment, on arrête l'arrivée du chlore.

Le produit obtenu est constitué, pour la plus grande part, de tétrachlorure de carbone et de chlorure de soufre ; mais, il contient aussi des produits chlorosulfurés

qu'il faut détruire avant la distillation, car il est presque impossible de les séparer du tétrachlorure.

On obtient ce résultat en ajoutant au produit chloré environ 0,5 0/0 de poudre de fer ou tout autre métal analogue. Il s'établit, en chauffant légèrement, une réaction énergique et les produits chlorosulfurés se détruisent en fournissant du tétrachlorure de carbone et du chlorure de soufre, termes ultimes de la réaction.

Il ne reste plus qu'à distiller entre 60 et 90° pour recueillir le tétrachlorure de carbone qu'on lave à l'eau alcaline et qu'une nouvelle distillation sous l'eau donne dans un grand état de pureté.

Cette préparation donne des résultats presque théoriques et suit les phases suivantes :

1° Attaque de CS_2 par 2 0/0 de Al^2Cl_6 ;

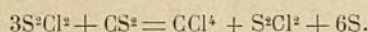
2° Passage du chlorure jusqu'à ce que le liquide pèse 3,83 fois plus que le sulfure de carbone chloré initial ;

3° Traitement du liquide chloré par 0,5 0/0 de poudre de fer ;

4° Distillation entre 60 et 90° et lavage du distillat à l'eau alcaline ;

5° Distillation sous l'eau du liquide passé entre 60 et 90°.

Quant au chlorure de soufre, que ce soit le résidu de la réaction ci-dessus ou celui que l'on trouve dans le commerce, on l'emploie pour la préparation du tétrachlorure en faisant réagir sur lui le sulfure de carbone, comme l'indique l'équation suivante :

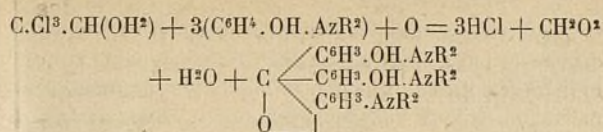


La réaction se fait donc en prenant 3 molécules de chlorure de soufre et une molécule de sulfure de carbone. On ajoute ensuite 1 0/0 de poudre de fer ou autre métal analogue. Il se produit une vive réaction que l'on active par un léger chauffage ; la masse, de jaune-rougeâtre, devient noire. On continue le chauffage jusqu'à ce que le liquide devienne immobile. Au lieu d'ajouter la poudre de fer en dernier lieu, on peut aussi faire réagir le sulfure de carbone sur le chlorure de soufre en présence de la poudre de fer.

Une fois la réaction terminée, il ne reste plus qu'à distiller : le rendement est presque théorique. La molécule de chlorure de soufre en excès assure d'une part une chloruration complète et maintient d'autre part le soufre en solution pendant la distillation ; le soufre cristallise ensuite par refroidissement.

308 968 — 14 mars 1901. — Jules Ville. — Nouveaux colorants rouges de la série du triphénylméthane.

Le chloral agit à chaud sur les dialcoylmétamidophénols, en liqueur acétique, en présence d'un oxydant (arséniate de sodium) et de l'acétate de sodium, pour donner de nouveaux colorants rouges d'une grande valeur technique, d'après l'équation :



On a désigné ces nouveaux colorants sous le nom d'« URBINES. »

Exemple de préparation de l'URBINE E. — On chauffe à 100°, en agitant, et on maintient 4 heures à cette température :

Diéthylmétamidophénol,	1 partie.
Arséniate disodique cristallisé,	1,5 —
Acétate de sodium cristallisé,	1,5 —
Acide acétique glacial,	3 —
Chloral cristallisé,	0,5 —

Le produit de la réaction, fortement coloré en rouge, est, après refroidissement, neutralisé par de la soude. On recueille le corps ainsi précipité, on lave avec une solution saturée de sel, on essore et on traite à l'ébullition par environ 30 parties d'eau. La liqueur, filtrée bouillante, laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux en trémies que l'on recueille après environ 48 heures de repos.

L'Urbine E, ainsi obtenue, se présente sous la forme de beaux cristaux bleuâtres irisés, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, avec une belle coloration rouge cerise à fluorescence jaune orangé.

Ce corps, très soluble dans l'alcool, ne se dissout ni dans l'éther, ni dans la benzine.

Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés dissolvent l'Urbine en rouge orangé qui, par dilution, passe au rouge violacé avec, après quelques instants, formation d'un magma cristallisé en aiguilles vertes.

Le chlorhydrate, en particulier, recueilli, essoré et finalement séché à 100°, se présente en cristaux à reflets verts cantharidés. Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une belle coloration rouge cerise à fluorescence jaune orangé.

Les solutions du colorant sont décolorées par les réducteurs (poudre de zinc et ammoniaque) ; la couleur est régénérée par les oxydants ou par simple exposition à l'air.

La couleur teint la laine et la soie en bain neutre, ou mieux légèrement acétique, en donnant de très belles nuances plus ou moins foncées. Sur coton tannisé, les nuances sont un peu ternes et plus bleuâtres.

309 034 — 16 mars 1901. — Hugo Goldschmidt. — Procédé pour la fabrication d'onguents, poudres, fards, etc., couleur de chair. *carne*

On prépare une solution aqueuse d'éosine et une autre solution aqueuse d'ichthyol. Cette dernière devra être à 50 0/0, tandis que le degré de concentration de la solution d'éosine varie avec la nuance de chair que l'on désire obtenir. On mélange ces deux solutions entre elles et on ajoute le mélange d'une matière appropriée à la substance à colorer, laquelle devra naturellement être blanche ou jaunâtre.

L'ichthyol est employé en médecine contre les maladies de la peau, mais n'a pas été utilisé jusqu'ici comme matière colorante. Aucune précipitation ne résulte du mélange des deux solutions : on obtient, au contraire, un liquide parfaitement soluble dans l'eau. Il n'y a aucune difficulté, avec ce procédé, à obtenir la nuance dominante de la peau : les pâtes, fards, etc., ainsi colorés, s'enlèvent facilement de la manière usuelle, sans qu'il en reste aucune trace de couleur sur la peau.

A la place de l'éosine, on pourrait aussi employer quelque autre couleur rouge ne subissant, sous l'action de l'ichthyol, aucune transformation.

Pour les cosmétiques, on peut masquer l'odeur de l'ichthyol par l'addition de petites quantités d'huiles éthériques.

308 852 — 9 mars 1901. — **Charles Kessler.** — **Procédé de conservation des vins et cidres.**

Pour conserver les vins ou cidres, il faut les soustraire au contact nuisible de l'air, en substituant à celui-ci le gaz acide carbonique, qui n'a aucune action sur les vins ou cidres et, en même temps, n'a aucune influence sur la santé.

A cet effet, on fait communiquer par un tuyau convenable et, s'il y a lieu, avec l'intermédiaire d'un détenteur approprié, un générateur d'acide carbonique ou un récipient quelconque contenant l'acide liquide, avec les fûts, tonneaux, cuves ou autres récipients contenant du vin ou cidre, de manière à y envoyer le gaz acide carbonique avec une pression convenable et ainsi à chasser l'air contenu dans les récipients.

L'atmosphère d'acide carbonique sous pression, ainsi créée, isole complètement les vins ou cidres et, en outre, facilite l'écoulement du liquide.

Le procédé est suffisant pour les vins ou cidres sains et complètement fermentés ; mais, pour ceux qui sont incomplètement fermentés et qui ont une tendance à tourner facilement, il y a lieu, soit pour empêcher leur décomposition dans de bonnes conditions, soit pour pouvoir les conserver, d'opérer ainsi qu'il suit :

1° Pasteuriser les vins ou cidres ;

2° Filtrer les liquides dans un filtre, de préférence dans ceux du genre employé dans les brasseries ; ces filtres sont hermétiquement clos et évitent aux vins ou cidres filtrés le contact de l'air ;

3° A la suite de ces opérations, on crée, dans le récipient contenant le liquide, une atmosphère de gaz acide carbonique sous pression.

Dans ces conditions, les vins ou cidres sont stables et remplissent toutes les conditions voulues pour être conservés ou livrés à la consommation.

309 077 — 16 mars 1901. — **Société Daubitz.** — **Procédé pour la fabrication de corps creux en caoutchouc, avec une seule suture.**

A l'encontre des procédés connus, ce procédé a pour

objet l'établissement de corps creux en caoutchouc dans lesquels les deux moitiés du corps creux sont assemblées par leurs tranches, en formant un joint lisse, et ensuite collées.

On doit donner aux deux moitiés du corps creux une forme demi ronde. Pour cela, il n'est pas besoin d'un dispositif mécanique, mais d'une seule matrice dans laquelle le caoutchouc est introduit à la main ; les matrices peuvent être en bois ou toute autre matière dure.

L'excavation de la matrice se rétrécit progressivement vers le bas, de telle façon que la paroi est légèrement voûtée ; cette même paroi peut aussi être inclinée en forme conique. L'excavation de la matrice peut aussi être cylindrique et le fond tourné en forme de demi-sphère ou de demi-ovale.

Pour la confection d'un corps creux, d'une sphère, par exemple, deux disques circulaires de caoutchouc, d'un diamètre à peu près égal à l'ouverture supérieure de la matrice, seront placés séparément chacun sur une matrice. Si on enfonce le disque dans la matrice, le bord se trouvera plié en un ou plusieurs endroits. Pour éviter cela, le disque est d'abord peu enfoncé dans l'ouverture de la matrice, seulement avec une faible pression. Le bord ne forme pas de replis, mais il s'ajuste sur le contour de l'excavation de la matrice.

Après que le disque est demeuré un peu de temps dans la position la plus basse du fond de la matrice et en a pris la forme ronde, on le retire de la matrice et on le place dans une coque, qui représente la moitié du corps creux à former.

Le creux de la coque s'adapte au caoutchouc, venant de la matrice, sans difficulté, lors même que la coque n'est pas en forme de demi-boule, mais en forme demi-ovale ou analogue. Il est convenable que cette coque soit en métal.

Dans cette coque, le caoutchouc sera soumis à une température de 60 à 80° centigrades, pendant un quart d'heure environ.

Le caoutchouc pendra alors la forme de la coque et la conservera. L'échauffement dans la coque n'est pas requis d'une façon absolue ; avec une chaleur moindre, le caoutchouc doit rester plus longtemps dans la coque pour en conserver la forme d'une façon permanente.

Les deux moitiés de caoutchouc, ainsi façonnées, sont appliquées l'une contre l'autre jointivement dans la coque, en laissant dépasser un peu les bords, qui sont collés ensemble. Les coques sont ensuite retirées : la sphère creuse est prête. Le joint peut encore être recouvert au dehors.

Finalement, le corps creux, ainsi formé, est vulcanisé par le procédé à froid en l'immergeant dans du soufre liquide, suivant des procédés connus ; on peut aussi vulcaniser à chaud, dans une cuve à vulcaniser.

309 103 — 18 mars 1901. — **Prenzler, Frée et Ziegler.** — Procédé et appareil pour l'extraction de l'alcool méthylique de l'eau de tourbe condensée, provenant de la carbonisation de la tourbe dans les cornues.

Voici les revendications de ce brevet :

Un procédé et un appareil pour l'extraction de l'alcool méthylique de l'eau de tourbe condensée, provenant de la carbonisation ou distillation de la tourbe dans des cornues, procédé consistant à amener l'eau de tourbe contenue dans un réservoir, au moyen d'une pompe, à travers un réchauffeur, dans une colonne distillatoire, dans laquelle on la porte à l'ébullition, en faisant arriver en même temps du lait de chaux, de sorte qu'il s'écoule de l'acétate de chaux à la partie inférieure de la colonne, tandis que les vapeurs d'alcool et d'ammoniaque s'élèvent et sont dirigées, à travers le réchauffeur et un conducteur, dans un réservoir d'où le produit condensé, composé d'ammoniaque et d'alcool méthylique, est amené — après que, toute communication avec le réservoir à eau de tourbe a été interceptée et que la pompe à lait de chaux a été mise hors d'activité — au moyen d'une pompe, à travers le même réchauffeur, dans la même colonne distillatoire, tandis que le mélange de vapeurs d'alcool et d'ammoniaque, qui s'échappe pendant l'ébullition, est dirigé, après isolement du réfrigérateur, à travers des appareils à acide sulfurique.

Les vapeurs d'alcool s'échappent, arrivent dans un réfrigérateur où elles sont condensées, puis sont recueillies, en solution aqueuse, dans un réservoir ; de ce dernier, l'eau contenant l'alcool méthylique est amenée dans un alambic, d'où les vapeurs d'alcool, qui s'échappent, sont dirigées de nouveau à travers un appareil à acide sulfurique et arrivent, enfin, par une colonne de rectification, dans un condensateur d'où l'alcool pur s'écoule, en passant, par un réfrigérateur, dans un collecteur, tandis que l'eau de condensation est ramenée, par une conduite et la colonne de rectification dans l'alambic.

309 305 — 23 mars 1901. — **Wassily Kirzanov.** — Cartouche-amorce de sûreté pour explosifs.

Cette cartouche-amorce est formée par un tube ou enveloppe cylindrique, en métal, fermée à l'une des extrémités par un fond hémisphérique. Cette enveloppe, ou cartouche, est chargée d'un explosif qui peut, par exemple, avoir la composition suivante :

Chlorate de potassium.....	60 pour cent.
Picrate de potassium.....	30 —
Résine élémi ou sandaraque.....	5 —
Solution de colloïdine dans de l'éther sulfurique et de l'alcool.....	5 —

L'addition de la solution de colloïdine supprime l'hygroscopicité de la masse. L'addition de la résine (élémi

ou sandaraque) a pour but d'introduire dans la composition de l'explosif une matière riche en carbone. Cette résine pourrait être remplacée par du ferrocyanure de potassium ; seulement les cartouches seraient plus facilement explosibles et exigeraient plus de précautions dans le maniement.

Le bourrage de la masse explosive semi-liquide et pâteuse dans la cartouche ne présente aucun danger ; car, cette composition ne produit pas d'explosion et ne s'enflamme ni par le feu, ni par percussion à l'état humide.

La cartouche est remplie de la composition mentionnée en telle quantité qu'il reste au-dessus un espace suffisant pour y introduire un cylindre de fermeture présentant un fond hémisphérique dont la construction est analogue à celle des diaphragmes dits *iris*, dont on fait usage dans la construction des instruments d'optique. A cette fin, on fait, dans le bord inférieur du tube métallique, de courtes entailles ; puis, on donne aux lamelles de métal, comprises entre ces entailles, une position oblique ; après quoi, on emboutit ce bord du cylindre sur un madrier convenable, pour en former un fond hémisphérique, de sorte que les bords des entailles se recouvrent réciproquement en formant au centre une ouverture en forme d'étoile. Cette ouverture se rétrécit plus ou moins, quand le fond est comprimé, et se ferme complètement sous une pression suffisante.

La cartouche, ainsi chargée, est alors séchée à une température de 100° centigrades, au moyen d'un thermostat. Le séchage continue jusqu'à complète évaporation de l'éther sulfurique et de l'alcool, ainsi que de l'eau.

Pour produire l'explosion, on introduit, jusqu'au fond du cylindre, une fusée Bickford, ou toute autre étouppille. Après inflammation de l'extrémité libre de l'étouppille, le feu se communique bientôt à toute la masse de l'explosif qui développe, dès le premier moment de l'explosion, une pression suffisante sur le fond pour que l'ouverture de ce dernier se ferme complètement et prévienne l'échappement des gaz ; il se produit ainsi une combustion complète de l'explosif et une explosion, qui se communique à la masse de l'explosif, situé au-dessous et au fond du trou de mine.

306 839 — 20 février 1901. — **Baldy.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 4 janvier 1901, pour un procédé industriel de fabrication de la crème de tartre.

292 400 — 9 février 1901. — **Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St-Denis.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 8 septembre 1899, pour nouvelles matières colorantes substantives noires.

297 483 — 16 février 1901. — **Weissberg.** — Certificat d'addition au brevet pris, le 22 février 1900, pour procédé de fabrication d'un colorant renfermant du soufre dérivé de la nitroamidooxydiphénylamine et teignant en bleu noir.

- 296 450 — 8 février 1901. — Kronstein. — Certificat d'addition au brevet pris, le 24 janvier 1900, pour procédé de fabrication de vernis, baumes et résines.
- 308 302 — 21 février 1901. — Caizergues. — Muteuse économique.
- 308 274 — 20 février 1901. — Meyenberg. — Procédé perfectionné de fabrication d'un substitut du lait maternel.
- 308 391 — 23 février 1901. — Jaubert. — Perfectionnements dans la fabrication et l'emploi du carbure de calcium aggloméré.
- 308 407 — 23 février 1901. — Keppich. — Procédé pour séparer l'amine ammoniacale des eaux ammoniacales.
- 308 446 — 25 février 1901. — Schacht. — Lessive de bouillissage propre à la fabrication de la cellulose, à l'aide de paille, sparte, bois, etc.
- 308 453 — 25 février 1901. — Société Krauschwitzer Thonwarenfabrik für Chemische Industrie vormals Ludwig Rohrmann Aktiengesellschaft. — Perfectionnements apportés aux appareils destinés à la distillation et à l'évaporation de liquides.
- 308 482 — 26 février 1901. — Lombard. — Appareil pour la fabrication de soufre raffiné en fleurs d'une manière continue.
- 308 508 — 26 février 1901. — Lachery. — Appareil épurateur.
- 308 531 — 27 février 1901. — Besemfelder. — Procédé pour la fabrication d'oxydes, spécialement d'oxydes caustiques.
- 308 602 — 28 février 1901. — Société National Package Company. — Procédé de fabrication d'une composition fibreuse.
- 308 614 — 28 février 1901. — Haagen. — Procédé de fabrication de couleurs ferrichromiques.
- 308 630 — 1^{er} mars 1901. — Jaubert. — Perfectionnements dans la préparation de l'oxygène gazeux, des oxydants en général.
- 308 544 — 27 février 1901. — Bethmann. — Procédé pour la production de noir d'aniline sur la laine et autres filaments ou fibres d'origine animale.
- 308 357 — 27 février 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants disazoïques au moyen d'acide m-diamidophénolsulfonique, susceptibles d'être chromés sur la fibre.
- 308 377 — 22 février 1901. — Ballossier. — Perfectionnements aux fusées volantes.
- 308 384 — 25 février 1901. — Besson. — Procédé d'épuration et de décoloration des jus sucrés.
- 308 588 — 28 février 1901. — J. Paquet et la Société anonyme des établissements A. Maguin. — Perfectionnements apportés aux moyens et procédés permettant d'obtenir la séparation complète des égouts de turbina de masses cuites de sucrerie ou de raffinerie.
- 308 428 — 25 février 1901. — Petith. — Dispositif pour le soufrage des barils.
- 308 418 — 23 février 1901. — Jacquemin et Malvézin. —

Procédé général d'épuration et de fermentation des jus sucrés, naturels ou artificiels, et de préparation des vins et eaux-de-vie de qualité supérieure.

- 308 433 — 25 février 1901. — Katz. — Procédé pour stériliser le café, principalement le café au lait.
- 308 471 — 26 février 1901. — Nicolai. — Procédé pour obtenir des cafés exempts de caféine.
- 308 768 — 6 mars 1901. — Briois et Barbe. — Peinture antiseptique désinfectante dénommée « l'anti-aph-teuse ».
- 308 836 — 9 mars 1901. — Société Neumann. Marx, Desvaux et Hébert. — Nouveau procédé de moulage du celluloid et des matières analogues.
- 308 661 — 2 mars 1901. — Société Badische Anilin et Soda Fabrik. — Production de colorants de la série de l'anthracène, solubles dans l'eau.
- 308 669 — 2 mars 1901. — Société pour l'industrie chimique à Bâle. — Production d'indophénolthiosulfonates au moyen des indophénols sulfurés (soufrés) et leur transformation en nouveaux dérivés sulfurés (soufrés) des indophénols.
- 308 735 — 5 mars 1901. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication d'une matière colorante soufrée dérivant de la 2-4 dinitropara-oxydiphénylamine.
- 308 686 — 4 mars 1901. — Hechte et Poulenc. — Nouveau procédé pour la fabrication des laques et vernis.
- 308 762 — 6 mars 1901. — Weger. — Procédé de production de vernis de gomme laque et d'alcool.
- 303 693 — 2 mars 1901. — Paris et Castagnède. — Certificat d'addition au brevet pris, le 15 septembre 1900, pour nouveau procédé d'amélioration des produits résineux.
- 295 846 — 27 février 1901. — Classen. — Certificat d'addition au brevet pris, le 3 janvier 1900, pour procédé pour la conversion du bois, des sciures de bois, etc..., en sucre.
- 308 703 — 5 mars 1901. — Bücheler. — Procédé pour préparer du levain sans fermentation lactique.
- 308 771 — 7 mars 1901. — Tellier. — Déshydratation des vins et autres liquides alcooliques.

AVIS

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

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — Imprimerie parisienne, L. BARNÉOUD & Cie.

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.

Usine à vendre ou à louer. — Située 4, route de Flandre à La Courneuve (3 k. de Paris), près du Bourget et à proximité de deux gares (Bourget et Grande Ceinture).

2.800 m. entourés de murs : 5 à 60 mètres couverts, 2 chaudières à vapeur horizontale de 10 chevaux avec arbre de transmission garni de poulies, 2 pompes à eau : puits foré donnant eau abondante. Grande pièce à eau.

Gazomètre de 40 m³.

Bascule pour chariots.

Maison d'habitation : 3 pièces et une cuisine laboratoire de chimie avec tables, vitrine et hotte.

Cet établissement est muni, depuis dix ans, d'une autorisation de première classe.

Prix de location : 3.000 fr. pour la première année. Après bail croissant par période.

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.

PETITE CORRESPONDANCE

Maurice G. Gray (Haute-Saône). — La caséine fraîchement coagulée (caillée) et mélangée avec de la chaux est employée comme ciment et comme mordant et épaississant dans l'impression des indiennes, — On se sert d'une solution de caséine dans une solution de borax comme

colle forte et colle à bouche. On s'en sert comme agglomérant (déchet de liège, etc.)

L'industrie fromagère absorbe la plus grande partie de la caséine.

M. Baudrand René (Charente-Inférieure). — Lisez l'ouvrage sur la laiterie de Rigaux (paru chez Bernard Tignol), vous trouverez les renseignements demandés. Prix 3 fr.

Les données concernant la fabrication de la caséine et du Lactose sont fort étendues et comportent des recherches tant au point de vue périodiques que brevets.

M. L. Quennessen, Paris. — Vous trouverez les renseignements concernant l'emploi du bioxyde de sodium pour le dosage du soufre dans les pyrites dans :

1) *Moniteur scientifique* du Docteur Quesneville, mars 1899, livraison 687, p. 220 :

« De l'emploi du peroxyde de sodium dans l'analyse Quantitative, par M. C. Glaser.

2) *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1898, p. 130.

M. Lottier à Babou (Côte-d'Ivoire). — Nous écrivons directement.

MM. V. Meurgey et C^{ie} à Tassul. — Attendons votre réponse à notre lettre du 29/vii.

Enrique Camps. Rép. Argentine. — Voir *Dictionnaire de Chimie Industrielle*, Villon et Guichard fascicule 16 — (prix 3 francs.)

PUBLICATIONS

Éditées par les soins de la Compagnie d'Orléans et mises en vente dans ses gares.

Le Livret-Guide illustré de la Compagnie d'Orléans (*Notices, Vues, Tarifs, Horaires*) est mis en vente au prix de 30 cent.

- 1° A **Paris** : dans les Bureaux de quartier et dans les gares d'Austerlitz, d'Orsay, Luxembourg, Port-Royal et Denfert ;
- 2° En **Province** : dans les gares et principales stations.

Les Publications ci-après, éditées par les soins de la Compagnie d'Orléans, sont mises en vente dans toutes les bibliothèques des gares de son réseau au prix de 25 centimes :

LE CANTAL.

LE BERRY (au pays de George Sand).

LA BRETAGNE.

LA TOURAINE.

DE LA LOIRE AUX PYRÉNÉES

LA FRANCE EN CHEMIN DE FER

(Itinéraires géographiques)

1° DE PARIS A TOURS.

2° DE TOURS A NANTES.

3° DE NANTES A LANDERNEAU, et embranchements.

4° D'ORLÉANS A LIMOGES.

5° DE LIMOGES A CLERMONT-FERRAND, avec embranchement de Laqueuille à La Bourboule et au Mont-Dore.

6° DE SAINT-DENIS-près-MARTEL A ARVANT, ligne du Cantal.

Premières livraisons d'une collection qui sera continuée.



Vient de paraître

TEMPÉRATURE ET ÉNERGIES

Essai sur une équation de dimension de la température, ses conséquences thermiques, ses corrélations avec les autres formes de l'énergie

PAR

P. JUPPONT

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Un volume in-16, 97 pages. —
Prix : 2 fr. 50.

ENCYCLOPÉDIE DE L'AMATEUR PHOTOGRAPHE

Par MM. BRUNEL, CHAUX, FORESTIER et REYNER

TITRES DES VOLUMES

1. Choix du matériel. Installation du laboratoire.
2. Le sujet. Mise au point. Temps de pose.
3. Les clichés négatifs.
4. Les épreuves positives.
5. Les Insuccès et la Retouche.
6. La Photographie en plein air.
7. Le Portrait dans les appartements.
8. Les Agrandissements et les Projections.
9. Les Objectifs et la Stéréoscopie.
10. La Photographie en couleurs.

Chaque volume..... 2 fr.
La collection dans un
élégant étui..... 20 fr.



Petite Encyclopédie d'Agriculture

Publiée sous la direction de M. A. LARBALÉTRIER, Professeur
à l'École d'agriculture de Grand Jouan.

En 10 volumes illustrés, couverture en couleurs



TITRES DES VOLUMES

1. Les Engrais..... 1 50
2. Le Drainage..... 1 50
3. L'Élevage du Bétail.. 1 50
4. Le Jardinage. — Légumes et Fleurs..... 1 50
- 5-6. Le Lait, le Beurre et le Fromage..... 3 »
7. Les Céréales et Fourrages..... 1 50
8. Les Arbres fruitiers et la Vigne..... 3 »
9. Le Cidre et le Poiré. 1 50
10. Les Volailles, Lapins et Abeilles..... 1 50

Les 10 volumes.... 12 fr.

Cette nouvelle Encyclopédie Agricole est publiée sous la direction de M. A. Larbalétrier, le professeur agronome bien connu de nos lecteurs. Selon le sujet dont il traite, chaque volume est mis à la portée de l'agriculteur, du gentleman farmer ou du jardinier, il donne dans un format élégant et commode tous les renseignements dont ils peuvent avoir besoin journellement. — Cette collection aura sa place marquée dans la bibliothèque de la Ferme, du Château et de la Maison de campagne.

DICTIONNAIRE DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

COMPRENANT TOUTES LES APPLICATIONS DE LA CHIMIE
à l'Industrie, à la Métallurgie, à l'Agriculture, à la
Pharmacie, à la Pyrotechnie et aux Arts et Métiers
avec la traduction russe, anglaise, allemande, espagnole et italienne
de la plupart des termes techniques

PAR MM.

A. M. VILLON

Ingénieur-Chimiste,
Professeur de technologie
chimique.

P. GUICHARD

Membre de la Société chimique
de Paris, ancien professeur de
chimie à la Société industrielle
d'Amiens

AVEC LA COLLABORATION D'UN GROUPE DE CHIMISTES ET D'INGÉNIEURS

Les fascicules 1 à 19 se vendent séparément 3 fr.

Les fascicules 20 à 28 se vendent séparément 2 fr.

Le Tome Ier (fascicules 1 à 12) se vend séparément 30 francs.

Le Tome II (fascicules 13 à 22) se vend séparément 25 francs.

- 1 : Abaca à Acide azotique. — 46 figures.
- 2 : Acide azotique — Acide phénique. — 62 figures.
- 3 : Acide phosphoreux — Acide sulfurique. — 75 figures.
- 4 : Acide sulfurique — Air. — 44 figures.
- 5 : Air — Alliages. — 42 figures.
- 6 : Alliages — Amphibole. — 54 figures.
- 7 : Amphigène — Auramine. — 17 figures.
- 8 : Auramine — Bismuth. — 37 figures.
- 9 : Bismuth — Broggèrite. — 27 figures.
- 10 : Brome — Caoutchouc. — 48 figures.
- 11 : Caoutchouc — Chlore. — 55 figures.
- 12 : Chlore — Chromates. — 50 figures.
- 13 : Chromates — Corps composés. — 26 figures.
- 14 : Corps composés — Dialyseurs. — 50 figures.
- 15 : Digestion — Eau. — 66 figures.
- 16 : Eau — Engrais. — 23 figures.
- 17 : Éponge — Explosifs. — 36 figures.
- 18 : Farines — Fer, etc. — 29 figures.
- 19 : Fermentation — Fromages, etc. — 54 figures.
- 20 : Gaïac. — Gaz d'éclairage. — 28 figures.
- 21 : Gaz. — Glucose. — 12 figures.
- 22 : Glucose. — Gypse. — 13 figures.
- 23 : Hallosyte. — Hydrotimétrie. — 14 figures.
- 24 : Hydrotimétrie. — Jaune. — 7 figures.
- 25 : Jaune. — Lin. — 15 figures.
- 26 : Linoléum. — Monazite. — 15 figures.
- 27 : Mordants. — Or. — 25 figures.
- 28 : Or. — Pain. — 27 figures.

Fascicules parus à ce jour

Mode de publication :

L'ouvrage paraîtra en 36 livraisons. formera 3 vol., petit in-4.
On peut souscrire, dès à présent, à l'ouvrage complet, au prix
75 fr pavé d'avance.

VILLE DE PARIS

Ecole de Physique et de Chimie industrielles

L'Association des Anciens Élèves

offre aux INDUSTRIELS

de les mettre en relation avec des Ingénieurs-Électriciens et
Chimistes capables de leur rendre service.

S'adresser à M. le Vice-Président, 42, rue Lhomond,
Paris.