

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 141

TOME XII

SEPTEMBRE 1901

## SÉCHAGE RAPIDE ET IGNIFUGATION DU BOIS

Par P. DUMESNY (*Suite*).

### Phénomènes produits pendant le traitement électrique

S'en rapportant à l'expérience de Daniel, l'électricité produit sur les cellules du bois des mouvements de contraction et de dilatation.

1° une partie du sulfate de magnésie de la solution employée pénètre par *électro-capillarité* dans les cellules plus ou moins vides de sève ;

2° sous l'influence du courant électrique il y a un échange *osmotique* entre les substances salines de la sève et le sulfate de magnésie ;

3° Action électrolytique sur les ferments de décomposition et de putréfaction que renferme le bois ;

4° enfin et la plus importante, électrolyse simultanée des sels organiques renfermés dans la sève, des matières incrustantes du bois et du sulfate de magnésie employé ; l'électricité favorisant le contact des réactifs avec les fibres ligneuses, les sels et l'oxyde métallique se déposent et s'unissent à cette matière fibreuse, comme l'alun par exemple mordance les étoffes. Elle se trouve ainsi englobée et protégée de l'action de l'air, la fibre ligneuse contenant des phosphates qui contribuent à cette précipitation.

Par le renversement du sens du courant électrique, les acides formés coagulent l'albumine, la matière azotée étant toujours accompagnée de soufre et de phosphore, le métal s'unit à ces 2 métalloïdes et les phosphures et sulfures formés rendent cette matière azotée impropre à la vie végétale et animale.

Il y a donc formation dans la masse du bois, sous l'influence de cette électrolyse, de nouveaux composés minéraux stables et imputrescibles et cela d'une façon beaucoup plus parfaite que par n'importe quel autre procédé, en empêchant le développement ultérieur des germes déterminant la décomposition du bois.

L'action du courant électrique dans le procédé de *sénilisation du bois* joue donc un rôle considérable. Les essais au microscope et les résultats d'analyses faites sur des bois traités au sulfate de magnésie viennent confirmer la pénétration jusqu'au cœur du bois des éléments de ce sel sur la matière fibreuse.

Les différentes parties du bois étant d'une constitution hétérogène, les proportions des éléments retrouvés à l'analyse chimique varient d'un point à un autre ; les résultats ci-dessous sont les moyennes d'analyses d'échantillons prélevés dans toute la masse d'un même morceau du bois pris comme exemple.

Cendres obtenues par incinération :

Chêne non traité 0.30 0/0.

Chêne traité au sulfate de magnésie 0.90 0/0.

Grisard non traité 0.28 0/0.



Grisard traité au sulfate de magnésie 0.82 0/0.

Par l'analyse des cendres du grisard traité au sulfate de magnésie, on a trouvé : 1° 0,24 d'acide sulfurique combiné, correspondant à 0.60 de sulfate de magnésie cristallisé ; 2° 0,55 de magnésie (MgO), dont une partie 0,10 correspond aux 0,60 de sulfate de magnésie ci-dessus et le reste 0,45 est à l'état libre ou combiné aux acides organiques du bois.

*Séchage des bois sénilisés.* — Après traitements si les bois sont en grumes, ils sont débités suivant les besoins en planches ou plateaux. Comme ils sont fortement imbibés d'eau, ils sont alors exposés 8 à 15 jours sous un hangar où ils se *ressuient* ; pour cela les planches ou plateaux sont *épinglés*, c'est-à-dire empilés les uns sur les autres en ayant soin de les séparer par deux ou plusieurs lattes en sapin suivant leur longueur, l'épaisseur des lattes de 8 <sup>m</sup>/<sub>m</sub> à 25 <sup>m</sup>/<sub>m</sub> variant avec l'épaisseur des planches à épingler.

Si l'on dispose d'un emplacement suffisant, on peut laisser ces bois se sécher complètement à l'air ; toutefois ils subissent les alternatives de chaud et de froid de l'atmosphère et l'irrégularité du déplacement de l'air ; il semble donc préférable non seulement au point de vue de la rapidité du séchage, mais encore des résultats, d'épingler ces plateaux après un premier ressuyage au dehors, dans un séchoir où circule un courant d'air chauffé constamment pendant 2 à 8 semaines, toujours suivant les épaisseurs, à une température que l'on augmente graduellement jusqu'à 35°-40° C, pendant toute la durée du séchage.

Les bois sortent de là complètement secs et prêts à être utilisés.

*Principaux avantages de la sénilisation rapide sur le séchage naturel des bois.* — Si l'on compare au microscope un bois sénilisé et un bois, de même nature, non traité et séché simplement à l'air libre, on remarque que les cellules du bois sénilisé ont subi un rétrécissement ; sa texture rendra donc moins facile l'accès de l'air ; en outre les matières albuminoïdes primitives n'existant plus, le bois ne jouera, ni ne subira les influences de l'état hygrométrique de l'air et pourra alors se conserver sans altération et résister à la putréfaction et à l'attaque des insectes.

Ces propriétés qu'acquiert le bois par la sénilisation ont été confirmées par des essais de *résistance* qui concluent à une augmentation de la ténacité de la matière fibreuse. Des expériences pratiques entreprises il y a deux ans par le service du Pavage en bois de la ville de Paris ont consacré définitivement ce procédé de pénétration. Des pavés de hêtre séni-

lisés et des pavés de hêtre simplement créosotés ont été placés bien distinctement en plusieurs endroits de Paris notamment à la Porte-Saint-Martin.

Relevé il y a quelque temps, le hêtre sénilisé n'a pour ainsi dire présenté aucune altération due à la putréfaction habituelle et s'être comporté à l'usure avec plus de résistance que le hêtre non sénilisé.

Par la sénilisation la *coloration* du bois n'est pas modifiée et sa *sonorité* a augmenté dans une proportion telle qu'il est maintenant recherché pour fabriquer les instruments de musique.

L'emploi du procédé Nodon-Bretonneau fait non seulement acquérir au bois les qualités que nous venons d'énumérer, mais il a encore l'avantage de procurer une sérieuse économie sur les méthodes employées jusqu'ici et notamment sur le séchage à l'air libre par suite de la suppression du capital représentatif de la valeur du bois, des emplacements occupés, de la diminution de déchets, etc., etc.

Ce procédé ne s'applique pas seulement au séchage rapide du bois, il permet en modifiant les conditions de traitement, d'augmenter telle ou telle des qualités citées précédemment suivant les essences et suivant l'usage auquel le bois est destiné, en observant bien entendu que pour les bois à tissu serré, le phénomène d'endosmose est plus faible que pour les bois à tissu lâche, tandis que le phénomène d'exosmose garde toujours sa valeur.

En sénilisant dans un bain de phosphate et de borate de soude par exemple, on pourra augmenter la dureté du bois. A l'aide du sulfate de zinc on introduira sur la fibre du bois une quantité de sel variant avec le titre de la solution et la durée de traitement ; on donnera alors au bois une résistance qui lui permettra d'être employé avec succès concurremment au créosotage pour le *pavage en bois*, les *traverses* de chemins de fer, les planches de wagons à bestiaux, les poteaux télégraphiques, etc., etc.

Enfin par ce traitement électrique on pourra augmenter l'ininflammabilité du bois en employant par exemple des sels ammoniacaux.

#### Ignifugation des bois

D'une façon générale il est impossible de rendre le bois complètement incombustible, mais on peut lui donner une immunité presque absolue contre les atteintes du feu.

Gay-Lussac (1) fut l'un des premiers savants qui

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (tome VIII, année 1821).



indiqua les principales conditions indispensables pour que les matières organiques en général, les tissus et les bois en particulier, soient réellement ininflammables.

1<sup>o</sup> Pendant toute la durée de l'action de la chaleur, les fibres doivent être garanties du contact de l'air qui en déterminerait la combustion; la présence des borates, silicates, etc., font acquérir cette propriété aux corps organiques;

2<sup>o</sup> les gaz combustibles dégagés par l'action de la chaleur doivent être mélangés dans une assez forte proportion avec d'autres gaz difficilement combustibles, de façon que la destruction du corps par la chaleur se réduise à une simple calcination, sans production de flamme. Les sels volatils ou décomposables par la chaleur et non combustibles comme certains sels ammoniacaux, donnent alors d'excellents résultats.

De nombreux procédés ont été indiqués pour combattre l'inflammabilité des tissus organiques, les uns consistent en applications d'enduits extérieurs, les autres en injection sous une certaine pression de dissolutions salines.

Par la simple application d'enduits superficiels, on n'obtient qu'une protection illusoire car ces badigeons, au lieu d'ignifuger les objets sur lesquels on les applique, ne les préservent que provisoirement d'une flamme légère; la résistance au feu n'étant que d'une forte courte durée, ces enduits s'écaillent ou sont rapidement réduits en cendres et mettent à nu ce qu'ils recouvraient; il arrive encore que très souvent ces sortes de badigeons ont disparus complètement lorsque le feu se déclare: *l'usage de pareils procédés peut donc devenir funeste en raison de la fausse sécurité qu'ils apportent.*

A titre documentaire nous citerons quelques formules de ces enduits dont malheureusement l'usage est encore préconisé de nos jours pour certains lieux publics.

L'application de ces enduits peut se faire :

1<sup>o</sup> par immersion ou imbibition;

2<sup>o</sup> par application de couches successives à l'aide du pinceau.

1<sup>o</sup> Par immersion ou imbibition, la solution ignifuge recommandée est la suivante :

Phosphate d'ammoniaque 100 gr. par litre.

Acide borique 10 gr. —

ou :

Sulfate d'ammoniaque 135 gr. par litre.

Borate de soude 15 gr. —

Acide borique 5 gr. —

pour chacune de ces formules, deux couches seraient nécessaires.

2<sup>o</sup> Par application au pinceau les compositions qui donneraient les moins mauvais résultats seraient les suivantes :

Appliquer à chaud

A	{	Silicate de soude	100 gr.
		Blanc de meudon	50 gr.
		Colle de peau	100 gr.

ou B, employer successivement et à chaud :

1<sup>re</sup> application :

B	{	Eau	100 gr.
		Sulfate d'alumine	20 gr.

2<sup>e</sup> application :

{	Eau	100 gr.
	Silicate de soude liquide	50 gr.

ou C, 1<sup>re</sup> application, 2 couches à chaud :

{	Eau	100 gr.
	Silicate de soude liquide	50 gr.

2<sup>e</sup> application, 2 couches à chaud :

C	{	Eau bouillante	75 gr.
		Blanc gélatineux (?)	200 gr.
		Malaxer avec Amiante	50 gr.
		— Borax	30 gr.
		— Acide borique	10 gr.

Les peintures à l'huile rendues ininflammables par l'addition de phosphate d'ammoniaque et de borax incorporés à la masse sous forme de poudres impalpables, le mortier de plâtre et d'amiant, la peinture à l'asbeste, ont été et sont avec regret encore employés pour préserver momentanément les bois d'un incendie passager et très limité.

On a cherché en Amérique, en Angleterre et en Russie notamment à faire pénétrer sous de fortes pressions, des solutions convenablement préservatrices à l'intérieur des substances fibreuses; même de puissantes usines dans lesquelles on réalise l'ignifugation du bois, se sont montées dans ces différents pays. Malheureusement ce procédé par pression, présente encore le sérieux inconvénient de n'introduire les produits ignifuges que dans la partie externe du bois, la solution ignifuge n'atteignant pas au-delà d'une certaine profondeur assez limitée. Ce procédé consiste à enlever aux bois à l'aide de la vapeur d'eau sous pression, une partie des produits liquides qu'il contient, ce qui provoque une sorte de distillation des produits inflammables, auxquels on substitue ensuite des solutions généralement composées de phosphate ou sulfate d'ammoniaque, d'acide borique ou de borate alcalin.



Là encore le meilleur résultat a été obtenu par la pénétration électrique des sels. Dans le procédé Nodon-Bretonneau on arrive à introduire dans toute la masse du bois et cela d'une façon beaucoup plus régulière que par l'injection, même sous une forte pression, des produits ignifuges qui donnent au bois une résistance aux atteintes du feu vraiment exceptionnelle. Cette quantité de produits ignifuges est fonction de la concentration du bain et de la durée du traitement.

A la suite de certaines expériences MM. Nodon et Bretonneau ont remarqué qu'un bois est réellement ininflammable c'est-à-dire qu'il résiste pendant un temps assez long à de très hautes températures, s'il contient suivant sa nature de 15 à 20 0/0 de sels employés.

#### Ignifugation des bois par l'électricité

Les opérations successives du traitement et les appareils employés pour incorporer les sels ignifuges dans la masse du bois sont à peu près identiques à ceux de la sénilisation proprement dite. Il est absolument nécessaire pour ce traitement que les bois soient à la fois verts et pas trop durs, la pénétration des sels s'effectuant en grande partie toujours par osmose, la sève est alors un facteur important et comme de raison, un bois dur se prêtera mal à l'introduction d'une quantité de substances préservatrices.

Les cuves employées pour l'ignifugation des bois ont en moyenne 4 m. 50 de long, 1 m. 50 de large et 0 m. 70 de haut ; elles peuvent être en ciment armé ou en bois, doublées de plomb comme dans la sénilisation au sulfate de magnésie, mais la solution des sels ammoniacaux est chauffée par un serpentin en plomb durci (au lieu de cuivre), dans lequel circule la vapeur.

A chacune des extrémités de la cuve est une cloison verticale, en plomb perforé de trous qui forme ainsi une espèce de réservoir, de 0 m. 25 de large sur 1 m. 50 de long (largeur de la cuve) dans lequel sont versés les sels ignifuges nécessaires pour maintenir la solution à saturation.

Les bois sont empilés sur l'électrode inférieure jusqu'à une hauteur de 0 m. 15 à 0 m. 20 maximum et recouverte des vases poreux contenant la 2<sup>e</sup> électrode.

Le bain ignifuge employé est une solution saturée à la température de 80°C. de sulfate d'ammoniaque ordinaire et de borate d'ammoniaque.

La force électromotrice du courant électrique uti-

lisé pour le traitement ne doit pas dépasser 25 volts. L'électricité passe dans les bois toujours dans le même sens, de bas en haut.

Suivant les nombreux essais qui ont fixé les constantes du traitement électrique, les meilleurs résultats sont obtenus avec une intensité ne dépassant pas 12 à 16 ampères par stère de bois, c'est-à-dire que l'énergie électrique nécessaire doit être environ de 1/2 cheval électrique par stère en traitement.

La durée totale de l'opération est de 48 heures, réparties en deux périodes égales : au bout de la 1<sup>re</sup> période, les bois étant retournés sens dessus dessous.

Les bois ainsi traités ont absorbé 15 à 20 0/0 de leur poids des sels du bain ; ces sels pénètrent jusqu'au cœur même des cellules et forment autour de la fibre une véritable gaine.

Si après séchage l'on soumet ces bois à l'action du feu, les sels ammoniacaux qui entourent les fibres fondront ; la chaleur augmentant, la matière fibreuse se carbonisera lentement et les produits gazeux résultant de la décomposition des sels ammoniacaux empêcheront l'inflammation des produits combustibles provenant de la calcination de la fibre ; en un mot le feu se limitera aux points attaqués et ne se propagera pas aux fibres voisines.

Des essais officiels réalisés à Paris en 1900 par l'état-major des sapeurs-pompiers ont été nettement démonstratifs. Voici en quoi ils ont consisté : sur la demande de la commission d'examen, les inventeurs avaient fait construire un certain nombre de petites caisses cubiques de 0 m. 50 de côté en planches ignifuges de sapin et de peuplier de 26 mm. d'épaisseur ; le fond de ces caisses était percé de 5 trous.

L'une des caisses fut remplie d'un kilo de copeaux bien secs qui, enflammés, mirent 5 minutes à se consumer et développèrent une assez grande chaleur ; après combustion des copeaux, on constata alors que les parois extérieures de la caisse étaient restées froides et que l'intérieur n'avait été carbonisé sous une épaisseur de 1 mm. Aucun point ne restait en ignition et le bois ne s'était disjoint nulle part sous l'action de cette haute température.

L'expérience renouvelée sur une seconde caisse semblable, mais contenant un poids double de copeaux qui mirent alors 13 minutes à brûler. La combustion achevée, on remarqua que l'intérieur de la caisse était rouge, mais qu'aucune flamme ne se propageait à la surface des planches.



On fit une troisième expérience avec une caisse de bois blanc ignifuge, à l'intérieur de laquelle on fit brûler cette fois 3 kilos de copeaux; l'essai dura 30 minutes et l'on put voir que si l'intérieur de la caisse était incandescent et ses parois carbonisées sur 5 à 6 mm. de profondeur, l'extérieur était simplement chaud.

L'essai répété avec une caisse en sapin non ignifuge et ne contenant qu'un kilo de copeaux, se terminait au bout de 3 minutes par un petit incendie que l'on fut obligé d'éteindre avec de l'eau.

Ces remarquables résultats sont donc des plus concluants.

Un morceau de bois ignifuge soumis à l'action de l'arc électrique se carbonise simplement aux points de contact avec l'arc, tandis que le bois non traité s'enflamme de suite et donne de longues flammes.

Avant de terminer, nous citerons encore les curieuses expériences sur la résistance au feu de certains matériaux de construction, faites devant les officiers de sapeurs étrangers présents à Paris en août 1900, et auxquelles assistait la commission technique d'incendie. Une bâtisse carrée en ciment armé avait été édiflée et remplie de 7 à 8 stères de bois enduit de pétrole; elle était munie sur une de ses faces d'une porte en fer, sur un second côté d'une porte en bois ignifugé par le procédé Nodon-Bretonneau et sur un troisième côté, d'une fenêtre en verre armé, c'est-à-dire en verre coulé sur une toile métallique.

On mit le feu au bois empilé dans cette bâtisse puis on l'éteignit après avoir attendu que la température intérieure se fût élevée à 1400° environ. La porte de bois ignifuge ne s'est consumée qu'en une heure de temps et même au plus fort de l'incendie on pouvait en approcher la main; quant à la porte en fer, elle s'est très vite gondolée et a laissé tellement passer la chaleur que des caisses en bois ordinaire, placées devant elle à 3 mètres de distance, ont été incendiées.

Grâce à cette méthode de pénétration, on trouve enfin une sécurité complète, même dans le cas où le bois ignifuge est exposé aux intempéries. Des moulures en bois destinées à recevoir les fils électriques peuvent être au préalable ignifugées, on évite alors par les courts-circuits qui se forment trop souvent sous ces moulures en sapin, ces commencements d'incendie qui malheureusement sont devenus très graves.

Le bois ainsi rendu ininflammable est imputresci-

ble, sa ténacité est plus grande mais il se laisse encore facilement travailler. Il se colle parfaitement et peut recevoir la peinture comme le vernis, qu'on désire y appliquer pour empêcher la pénétration de l'humidité de l'air et supprimer complètement la décomposition des sels ammoniacaux.

Cette méthode nouvelle d'ininflammabilité d'une application simple, comme on a pu s'en rendre compte, tout en élevant sensiblement la valeur de la matière, n'est point cependant d'un prix de revient prohibitif. L'expérience en effet a permis de constater qu'à surface égale, le coût de l'ignifugation des bois par le procédé Nodon-Bretonneau est inférieur à l'ignifugation par les autres méthodes en usage et qu'aujourd'hui il devient loisible de recourir à l'emploi du bois en de nombreuses circonstances, là où l'on s'était trouvé fatalement amené, comme sur les navires de guerre en particulier, à faire usage de métal.

## *La fabrication des parfums synthétiques et artificiels*

Par J. DESALME (suite) (1)

Les proportions mises en présence sont les suivantes :

1° et 2° On emploie 125 parties de méthylheptène pour 210 gr. et l'on chauffe au bain d'eau jusqu'à départ complet de HCl.

3° Pour 145 p. de chlorméthylheptadiène, on emploie 182 p. d'éther malonique sodé en solution dans l'alcool.

4° L'acide libre est distillé dans le vide, lentement, il se dégage CO<sup>2</sup>.

5° On distille 47 p. de diméthyl-octodécenoate de baryum avec 25 p. de formiate de baryte, dans le vide; on recueille l'aldéhyde cherchée bouillant à 225-230°. Sa semi-carbazone fond à 145; celle du citral à 150-160.

Une pareille succession de réactions constitue certainement un procédé excessivement onéreux; mais il ne faut pas oublier que l'ionone est cotée commercialement à un prix très élevé, correspondant pour le produit pur à plusieurs milliers de francs le kilogramme.

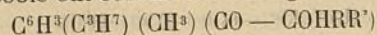
A côté de l'irone et de l'ionone, d'autres produits ont été signalés comme possédant une odeur de violette.

(1) Voir *Rev. de Ch.*, p. 226.



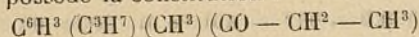
Notamment les alcools cétoniques aromatiques, dérivés du cymène et surtout leurs éthers ont une odeur agréable, rappelant la violette et l'iris (Verley, brev. 269.884).

Ces alcools ont comme formule générale :

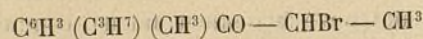


R et R' pouvant être de l'hydrogène ou des radicaux monovalents.

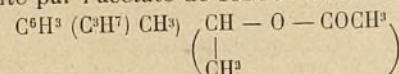
En traitant le cymène par un chlorure d'acide en présence de chlorure d'aluminium, suivant la méthode de Friedel et Kraft, on obtient une cétone. En employant le chlorure de propionyle, le corps obtenu possède la constitution :



L'action du brome sur cette cétone fournit le composé :



qui traité par l'acétate de soude donne l'acétate :



donné d'une odeur rappelant la framboise et l'iris.

La préparation s'effectue de la façon suivante :

1 k. de paracymène est additionné de chlorure d'aluminium, puis on ajoute peu à peu 500 grammes de chlorure de propionyle ; on chauffe légèrement pour achever la réaction.

Lorsque la quantité théorique d'HCl est dégagée, la masse est jetée dans l'eau, lavée abondamment, puis rectifiée pour enlever le cymène en excès.

La propionylcymylcétone bout à 149°-152° sous la pression de 30 mm.

On en dissout une molécule dans 10 fois son volume de chloroforme et l'on ajoute une molécule de brome (Br<sup>2</sup>). La décoloration est immédiate. Après lavage à l'eau, on distille le chloroforme au bain d'eau.

La cétone brômée obtenue ne distille pas sans décomposition.

On la traite telle que par une solution alcoolique d'une molécule d'acétate de soude, au réfrigérant ascendant ; l'ébullition est maintenue 40 heures.

Après distillation de l'alcool, le produit est lavé à l'eau puis rectifié. On recueille l'huile passant à 178-181° sous la pression du 26 mm. de mercure. Sa densité à 0° est de 1.057. Son odeur rappelle la violette ; mais néanmoins est dépourvue de fraîcheur et de suavité. Cela n'est du reste pas étonnant, car l'emploi du brome dans cette préparation fournit des composés brômés dans le noyau cyclique, qu'il est impossible de séparer, et le produit obtenu,

malgré toutes les purifications que l'on peut lui faire subir possède une odeur de produits chimiques, fort peu appréciée.

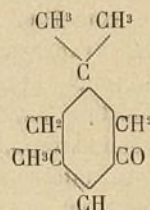
Il nous reste à parler d'une aldéhyde terpénique possédant l'odeur de violettes.

Ce corps est obtenu au moyen d'un procédé général de transformation des cyclocétone aromatiques en aldéhydes terpéniques.

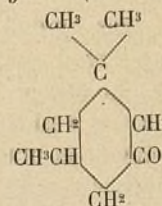
Ce procédé très élégant et d'une très grande importance au point de vue scientifique est breveté en France par la C<sup>ie</sup> Parisienne des Couleurs d'Anilines (Société filiale de Meister Lucius et Brüning à Höchst) (1).

Nous le décrirons seulement en ce qui concerne le corps qui nous intéresse :

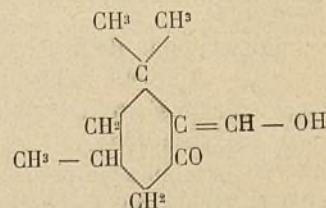
En condensant l'oxyde de mésityle et l'éther acétylacétique par l'éthylate de sodium, Knœvenagel et Fischer (2) ont obtenu une cétone cyclique possédant la constitution suivante :



l'isophorone, qu'une hydrogénation par le sodium et l'alcool transforme en un alcool saturé le dihydroisophorol qui fournit par oxydation une nouvelle cétone saturée, la dihydroisophorone.



Cette cétone, traitée par le formiate d'amyle et l'éthylate de sodium fournit l'oxyméthylènedihydroisophorone



La transformation s'opère dans 300 parties d'éther absolu au moyen de 48 p. d'éthylate de sodium

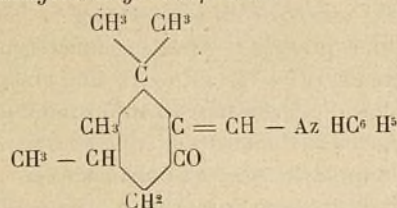
(1) Brev. n° 296-525.

(2) Liebig's Annalen 297, p. 489 à 203.

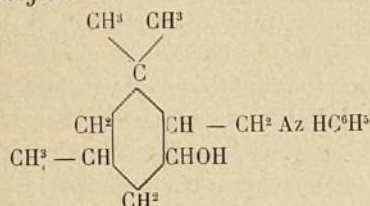


et 84 parties de formiate d'amyle, pour 99 parties de dihydroisophorone. La réaction est modérée par refroidissement. On sursature à l'acide acétique la masse cristalline qui s'est séparée. On obtient ainsi une huile jaunâtre bouillant à 124° sous 27 mm.

Si l'on ajoute à 110 p. de ce produit, en solution dans 300 p. d'alcool méthylique, 65 parties d'aniline dissoute dans de l'acide acétique à 30 0/0, il se précipite une huile qui se solidifie peu à peu et qui constitue l'anilidométhylènedihydroisophorone

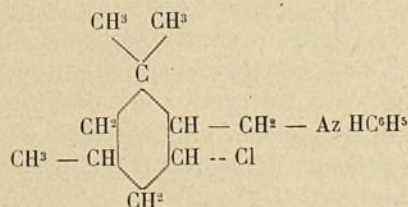


Par réduction ce corps est transformé en triméthyl-oxyhexahydrobenzylaniline



La réduction est effectuée au moyen du sodium et de l'alcool absolu, au réfrigérant ascendant. La base obtenue est purifiée en la dissolvant dans l'éther et la précipitant sous forme de chlorhydrate par un courant d'acide chlorhydrique. On la remet en liberté au moyen de la soude caustique. Elle cristallise de la ligroïne chaude sous forme d'aiguilles fondant à 68-70° et bouillant à 221° sous 15 mm. de pression.

Ce corps est un alcool; traité par le pentachlorure de phosphore, il fournit le chlorure correspondant



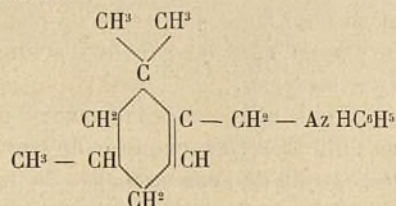
triméthylchlorhexahydrobenzylaniline

610 parties de la base hydroxylée sont dissoutes dans 4500 parties de benzène et la solution est saturée de gaz chlorhydrique.

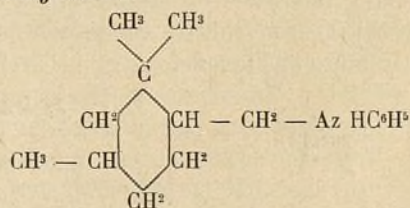
Le chlorhydrate ne se précipite pas; dans la solution claire, on introduit peu à peu 530 parties de pentachlorure de phosphore qui se dissout avec un

vif dégagement d'HCl. On verse dans l'eau et sature au carbonate de soude.

La solution benzénique surnageante est séchée et le benzène distillé (dans un courant d'hydrogène). La base chlorée est une huile jaunâtre qui traitée par les agents alcalins perd HCl et fournit la triméthyl-tetrahydrobenzylaniline.

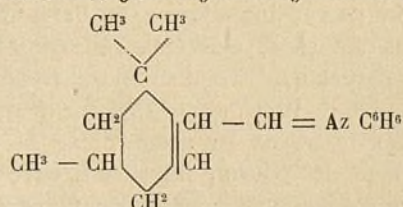


Pour cela, 1 partie de triméthylchlorhexahydrobenzylaniline est chauffée avec 10 parties de potasse caustique pulvérisée et 5 parties d'alcool, pendant 4 à 5 jours. On étend d'eau et chasse l'alcool par distillation. La triméthyl-tetrahydrobenzylaniline reste dans le récipient sous forme d'une huile brune que l'on distille; elle bout à 187° sous 17 mm. de pression en formant une huile inodore et incolore qui traitée par les agents réducteurs (le mieux, sodium et alcool) fixe de l'hydrogène en donnant la triméthylhexahydrobenzylaniline

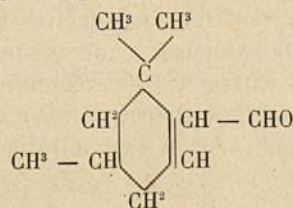


Cette dernière est une huile distillant à 190° sous 15 mm. de pression.

Si l'on oxyde la triméthyl-tetrahydrobenzylaniline on la transforme en triméthyl-tetrahydrobenzylidèneaniline



qu'une simple ébullition avec un acide étendu scindera en aldéhyde terpénique et aniline.





(aldéhyde triméthyltétrahydrobenzoïque).

Ces deux opérations s'effectuent en une seule fois :

5 parties de la base (triméthyltétrahydrobenzylamine) sont dissoutes dans 800 parties d'eau et 60 parties d'acide sulfurique. On fait passer de la vapeur d'eau dans la solution contenue dans un appareil à distiller et on introduit goutte à goutte dans la solution bouillante, 45 parties de bichromate de potasse dissout dans 60 parties d'acide sulfurique et 300 parties d'eau.

L'aldéhyde distille avec la vapeur d'eau sous forme d'une huile faiblement colorée en jaune.

On l'extrait de l'eau au moyen d'éther et la solution étherique ainsi obtenue est séchée par du sulfate de soude anhydre ; après évaporation du dissolvant, l'aldéhyde est purifiée par sa combinaison bisulfite.

On l'en sépare par ébullition avec une solution de carbonate de soude, puis on la distille dans le vide.

L'aldéhyde *triméthyltétrahydrobenzoïque* est une huile incolore qui à l'état concentré possède une odeur piquante, ressemblant à celle du bois de cèdre ; à l'état très dilué, une odeur de violette fort prononcée.

Cette aldéhyde est isomère au cyclocitral de Strebel (1) et fournit par condensation avec l'acétone un isomère de l'ionone.

J. DESALME.

(A suivre).

## SUR LA DÉTERMINATION DE LA VISCOSITÉ

Dans l'appréciation de la valeur d'un lubrifiant au point de vue du graissage, de l'avis des savants les plus autorisés, avis émis encore récemment par M. Boverton Redwood au récent congrès du Pétrole de 1900 de Paris, c'est la viscosité qui permet de juger le mieux sa valeur ; car la détermination directe du pouvoir lubrifiant, avec les machines compliquées qu'elle comporte, ne peut avoir de valeur pratique qu'au cas où elle est opérée dans les conditions précises où le lubrifiant sera appliqué.

Nombreux sont les viscosimètres proposés, dont les données ne paraissent avoir aucune relation les unes avec les autres et pour répondre aux besoins variés des consommateurs, dont chacun fait ses déterminations avec un appareil différent, le pro-

ducteur pour ses déterminations de contrôle devrait posséder un assortiment de viscosimètres.

En outre, comme conséquence de ce grand nombre de procédés, il résultait que la « viscosité » d'une huile n'avait pas de définition précise et ne se présentait pas à l'esprit du lecteur avec toute la netteté que comporte une constante physique, comme c'est le cas pour la densité par exemple, etc.

Ainsi suivant le procédé employé, la viscosité est interprétée tantôt par un temps, tantôt par un volume, tantôt par un rapport, etc.

Il y a quelque temps déjà, nous avons proposé un appareil, dit « Viscosimètre Universel » (1), qui permettait d'opérer dans les conditions les plus variées, et par conséquent de se placer dans les conditions de n'importe quel viscosimètre, en fournissant les mêmes données numériques que ce dernier, et cela en permettant à l'opérateur de modifier suivant les besoins les conditions de l'essai (le diamètre et la longueur du tube d'écoulement, la hauteur du liquide au-dessus de l'orifice d'écoulement, c'est-à-dire la pression d'écoulement, la température, etc.).

Tout en ayant mentionné quelles doivent être ces conditions pour obtenir avec notre appareil les données numériques obtenues avec les viscosimètres d'Engler, de Barbey, etc., nous avons omis de signaler un procédé de transformation par un calcul très simple des données fournies par un viscosimètre en celles que fournirait un autre qu'on n'a pas à sa disposition, à condition de posséder une huile type quelconque, l'huile de colza par exemple avec les données correspondantes aux deux viscosimètres à comparer, dans les mêmes conditions de température et de pression d'écoulement.

En général pour le calcul ci-dessous il y a lieu d'avoir la durée d'écoulement d'un volume déterminé d'une huile type, à la même température, dans les deux viscosimètres à comparer.

Supposons qu'un essayeur ait à sa disposition un viscosimètre universel et qu'il ait un essai d'huile à faire, devant répondre à certaines conditions de viscosité, l'essai étant stipulé devoir être fait avec un viscosimètre V quelconque, qu'il n'a pas à sa disposition.

Pour savoir si l'huile à essayer *h* répond aux conditions voulues et s'il sait par exemple que la durée d'écoulement d'une quantité Q d'une huile type H à  $t^0$  est S secondes avec le viscosimètre V ; alors il suffit qu'il détermine à  $t^0$  la durée d'écoulement S<sub>1</sub>

(1) Voir *Revue de Chimie Industrielle*, 1901, page 194.

(1) Voir la *Revue de Chimie Industrielle*, 1898, n° 104, p. 220.



secondes du même volume  $V$  de l'huile type avec le viscosimètre universel en se servant d'un tube d'écoulement quelconque  $T$  de diamètre  $d$  et de longueur  $l$ , en opérant dans les mêmes conditions de pression d'écoulement, comme cela a été fait pour la détermination de  $S$ .

Supposons que l'huile  $h$  doive avoir au viscosimètre  $V$  une durée d'écoulement de  $S^2$  secondes pour une quantité  $q$  à  $t^0$ ; le problème qui se pose est de savoir quelle doit être la durée d'écoulement  $X$  de la quantité  $Q$  de  $h$  à  $t^0$  avec le viscosimètre universel, le tube d'écoulement employé étant celui de longueur  $l$  et de diamètre  $d$  et la pression d'écoulement la même comme dans le viscosimètre  $V$ .

Une simple règle de trois résout le problème :

$$X = \frac{S_1 \times S_2}{S}$$

On peut appliquer également ce calcul aux volumes, en opérant pendant une durée égale et dans les mêmes conditions qu'avec l'huile type pour les deux appareils.

Les résultats obtenus par le calcul, sont très voisins de ceux fournis directement par l'expérience et d'une approximation suffisante pour la pratique. Au lieu de l'huile type, on peut employer un corps mieux défini et plus constant, par exemple la glycérine, ou une solution de sucre.

Très souvent il arrive qu'on n'ait pas de viscosimètre à sa disposition; une simple pipette suffit. On l'entoure d'une enveloppe où circule de l'eau à la température voulue et détermine la durée d'écoulement d'un volume quelconque d'huile; résultat transformable en données fournies par un viscosimètre quelconque par un calcul analogue à celui mentionné ci-dessus.

Trouvant ce petit calcul développé dans un article du « Oland Colourman's Journal de mars 1901, p. 483, nous profitons de la circonstance pour combler notre omission d'antan, en ajoutant que depuis des années nous avons eu l'occasion fréquemment de l'appliquer.

Nous terminons par l'exemple numérique rapporté dans le « Oland Colourman's Journal », mentionné plus haut.

Supposons qu'on fasse l'essai avec une simple pipette à 60° Fahrenheit, — on commence par l'étalonner en déterminant la durée d'écoulement d'un volume  $V$  d'huile de colza épurée (exempte de coupage avec Ravison ou autres et cette durée est de 104,3 secondes. — D'autre part, soit 535 secondes

la durée d'écoulement dans le viscosimètre de Redwood du même colza. Si l'huile à essayer doit s'écouler dans le Redwood en 420 secondes à 60° F.

Elle nécessitera avec la pipette étalonnée ci-dessus :

$$\frac{420 \times 104,3}{535} = 81,8$$

il faut donc que l'huile à essayer soit une viscosité de 81,8 toutes choses égales d'ailleurs, pour qu'on puisse prévoir qu'elle répondra aux conditions prescrites avec le viscosimètre de Redwood.

N. CHERCHEFFSKY.

## DOSAGE DES ALCALIS CAUSTIQUES

EN PRÉSENCE DES CARBONATES NEUTRES ET DES CARBONATES NEUTRES EN PRÉSENCE DES BICARBONATES.

Ce double problème se présentant fréquemment dans les laboratoires de la grande Industrie chimique, il nous paraît intéressant de présenter un aperçu des principales méthodes en usage pour sa solution.

Dans l'exposé qui suit nous considérerons le sel à essayer comme ne contenant qu'un sel alcalin : potassium ou sodium et exempt de mélange des deux, auquel cas un dosage gravimétrique préalable du potassium par un des procédés connus (au perchlorate de Schloesing ou au chlorure de platine) s'imposerait, afin d'en tenir compte dans le calcul final.

### I. — Détermination de l'alcali libre en présence de carbonate alcalin.

Les principales méthodes employées peuvent être réduites à trois ;

a) Titrage alcalimétrique total (directement ou par retour), évalué en carbonate alcalin ; d'autre part dosage de l'acide carbonique contenu par la méthode gravimétrique de Fresenius et Will, par exemple en évaluant ce dernier en carbonate alcalin. On obtient ainsi directement la teneur du produit examiné en carbonate et par différence avec le chiffre fourni par le titrage alcalimétrique on déduit le carbonate correspondant à l'alcali libre et par conséquent la teneur en ce dernier.

Une modification de ce procédé due à Mohr consiste à doser d'abord l'acide carbonique du carbonate présent par pesée, puis de transformer en carbonate l'alcali libre en chauffant la substance à essayer avec



1/2 partie de carbonate d'ammonium, jusqu'à ce que le résidu ne contienne plus trace de sel ammonique. On y dose l'acide carbonique et par différence avec celui trouvé plus haut on obtient l'acide carbonique correspondant à l'alcali libre et par suite ce dernier.

b) Précipitation du carbonate alcalin par le chlorure de baryum. Ce procédé comporte de nombreuses modifications :

α) Précipiter la solution du produit à essayer par un léger excès de chlorure de baryum en solution aqueuse à 10 0/0, ce qui transforme le carbonate et l'hydrate alcalin en chlorures avec précipitation de carbonate de baryte et de baryte caustique en solution.

On filtre rapidement, précipite par l'acide carbonique la baryte caustique en solution et le carbonate de baryum recueilli, pesé après lavage, séchage et calcination ou simplement titré alcalimétriquement permet d'évaluer la teneur en alcali libre correspondant.

Ce dernier déduit de l'alcali total (oxyde et carbonate) déterminé par titrage alcalimétrique, permet par différence d'obtenir l'alcali combiné, c'est-à-dire à l'état de carbonate.

β) On aurait pu aussi après précipitation par le chlorure de baryum, étendre à un volume déterminé, laisser reposer et titrer avec de l'acide chlorhydrique normal une partie aliquote de la liqueur clarifiée surnageante, en évaluant en hydrate alcalin le titre alcalimétrique ainsi obtenu (Lunge).

Par différence avec l'alcali total du produit essayé, déterminé par un titrage alcalimétrique, on obtient la teneur en alcali carbonaté.

γ) Comme en (β), mais après addition de chlorure de baryum, on filtre, étend à un volume déterminé et titre une partie aliquote de la solution obtenue avec de l'acide chlorhydrique normal en présence de méthylorange ou de phénolphthaléine.

δ) Titrer à froid la lessive après précipitation par du chlorure de baryum, en présence du précipité et évaluer ce titre en caustique (Lucion et de Paepe), en opérant en solution étendue.

Par exemple 20 à 25 cc. (ou 10 cc. si la lessive est concentrée) de la solution étendue de 250 cc. d'eau distillée froide, additionnée de 50 cc. de solution de chlorure de baryum à 10 0/0 et titrée directement en présence du précipité, se servant de phénolphthaléine comme indicateur.

Par différence avec le degré alcalimétrique total, on déduit la teneur en carbonate alcalin.

ε) Titrage direct de la lessive avec essais à la touche

au nitrate d'argent (disposé en gouttes sur une soucoupe, jusqu'à ce que la coloration brune produite au début donne place à un précipité blanc.

A ce moment tout le caustique est salifié, dont on évalue ainsi facilement la teneur.

Le carbonate est déduit par différence avec l'alcali total (oxyde et carbonate) déterminé par le degré alcalimétrique du produit essayé (méthode anglaise).

Selon MM. Lucion et de Paepe (*Bulletin de l'association belge des chimistes*, 1901, n° 1), le *modus faciendi* β fournirait les résultats les plus précis ; toutefois pratiquement les autres modes opératoires sont satisfaisants.

## II. — Détermination du carbonate alcalin en présence de bicarbonate de sodium.

Les principaux procédés en usage sont :

α) Prendre le titre alcalimétrique de l'échantillon examiné soit directement soit par retour et doser d'autre part l'acide carbonique suivant le procédé Fresenius et Will ou un autre. Ces deux éléments permettent le calcul de la teneur en bicarbonate et en carbonate neutre.

Au lieu de doser l'acide carbonique gravimétriquement, on peut le précipiter après addition d'un léger excès d'ammoniaque par le chlorure de baryum ou de calcium et titrer alcalimétriquement le carbonate alcalino-terreux précipité.

β) Le procédé de Mébus comporte d'une part la détermination du titre alcalimétrique total, d'autre part à une autre prise d'essai on ajoute une quantité desoude caustique pure (exempte de carbonate) équivalente au titre alcalimétrique trouvé.

Le bicarbonate est transformé ainsi en carbonate neutre et si l'échantillon était exclusivement composé de bicarbonate, toute la soude serait transformée en carbonate neutre.

Si au contraire il y avait dans le produit examiné du carbonate neutre, une quantité correspondante de soude caustique resterait libre et on la détermine alcalimétriquement après précipitation du carbonate par le chlorure de baryum ou sur une portion aliquote de la liqueur filtrée ou simplement suivant Lunge après avoir étendu à un volume déterminé, agité et reposé sur un volume de la liqueur clarifiée, ou encore par un des autres procédés mentionnés plus haut pour le dosage des alcalis en présence des carbonates alcalins.

On peut aussi ajouter de la soude en solution titrée en excès et après le traitement au chlorure de baryum,

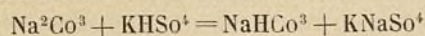


déterminer cet excès, ce qui permet d'évaluer la soude employée à la transformation du bicarbonate en carbonate neutre.

6) Prendre le titre alcalimétrique total de la matière à essayer ; d'autre part doser le bicarbonate directement par addition d'une solution titrée de soude avec essais à la touche au nitrate d'argent jusqu'à obtention d'une tache brun noir (Lunge).

Tels sont les principaux modes opératoires actuellement en usage, qu'une nouvelle méthode vient compléter, se prêtant aussi bien au dosage de l'alcali en présence des carbonates que des carbonates en présence des bicarbonates, méthode développée dans le *Oil and Coloman's Journal* de mars 1901, p. 477, auquel nous l'empruntons.

Elle est basée sur l'emploi du sulfate acide de potassium, qui réagit à froid sur les carbonates neutres alcalins suivant la réaction :



Le bicarbonate alcalin et le sulfate neutre alcalin sont sans action sur les indicateurs alcalimétriques ordinairement en usage.

La communication du périodique anglais ne comporte que l'application au cas des carbonates en présence des bicarbonates, mais nous croyons *a priori* que la méthode est applicable aux alcalis en présence des carbonates.

Tout d'abord il faut préparer une solution titrée de sulfate acide de potassium.

On peut soit procéder par mélange en proportions définies de solutions titrées de potasse caustique et d'acide sulfurique, soit de se servir de sulfate acide de potassium pur tout formé, en prenant le soin de titrer la solution de ce dernier avec une solution titrée type de soude caustique.

Ce titrage se fait en faisant couler la solution alcaline jusqu'au virage dans un volume connu de solution de sulfate acide additionnée de phénolphthaléine.

Pour les essais de grande précision il est préférable de doser gravimétriquement l'acide sulfurique et le potassium du sulfate acide.

Possédant ainsi une solution titrée de bisulfate de potassium, on opère comme suit :

#### I. — Dosage de l'alcali libre en présence des carbonates alcalins

Déterminer à l'ordinaire le titre alcalimétrique total ; puis titrer à froid une portion aliquote de la solution aqueuse de la matière à analyser additionnée de phénolphthaléine avec la solution de sulfate acide jusqu'à décoloration.

Il se produit une double réaction : d'une part formation de sulfate neutre par l'action de l'alcali libre sur le sulfate acide, avec élimination d'eau, d'autre part du sulfate neutre et du bicarbonate par l'action du sulfate acide sur le carbonate neutre.

On dissout un poids connu du produit à essayer dans un volume déterminé d'eau, on en prend une portion aliquote à laquelle on ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphthaléine et qu'on titre avec la solution titrée de bisulfate jusqu'à décoloration. On a ainsi les données nécessaires pour évaluer la teneur en alcali et en carbonate.

En effet, supposant le produit à essayer être un sel de sodium, on a d'après ce qui précède les deux réactions simultanées expliquées plus haut que nous réunissons en une équation :

$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{KHSO}_4 = 2\text{KNaSO}_4 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  
d'où 272 gr.  $\text{KHSO}_4$  correspondent à 69 gr. Na, l'auteur du procédé prétendant que le sulfate acide est sans action sur le bicarbonate formé.

D'autre part le titre alcalimétrique total donne, en titrant avec une solution d'acide sulfurique :

$2\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_4\text{H}^2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
d'où 196 gr.  $\text{SO}_4\text{H}^2$  correspondent à 92 gr. Na, c'est-à-dire à la totalité du sodium (à l'état d'oxyde et de carbonate) présent.

Par différence entre le sodium déterminé par le titrage alcalimétrique et le sodium déterminé par le sulfate acide, on a le sodium qui se trouvait dans le produit examiné à l'état de carbonate et par conséquent la teneur en carbonate.

La teneur en alcali est déterminée par différence.

#### II. — Dosage des carbonates en présence des bicarbonates

Dissoudre un poids connu de produit à essayer dans un volume déterminé d'eau et titrer à froid une portion aliquote de la solution additionnée de phénolphthaléine avec la solution de bisulfate jusqu'à décoloration.

On obtient ainsi le sodium à l'état de carbonate et par différence avec le sodium total déterminé par le titrage alcalimétrique ordinaire (direct ou par retour) du produit, on détermine le sodium à l'état de bicarbonate de sodium.

L'auteur recommande de verser pour le titrage le bisulfate dans la solution alcaline et non l'inverse, sans quoi le bicarbonate formé au présent, risquerait en présence d'un grand excès de sulfate acide de subir une décomposition partielle.



L'auteur a fait ses essais en se servant de solutions deci-normales de bisulfate et comme indicateur de phénolphtaléine, en opérant le titrage à froid. Les résultats obtenus sont pratiquement satisfaisants.

Nous croyons qu'au point de vue de l'approximation du procédé qui mérite toute l'attention des chimistes, il y aurait lieu d'étudier l'action du bisulfate en solution plus ou moins concentrée, c'est-à-dire à l'état de solution bi-normale, normale demi-normale et deci-normale sur le bicarbonate formé du présent et préciser le *modus operandi* pour obtenir une concordance de données absolues.

Cette question nous paraît d'autant plus importante pour fixer définitivement la précision du procédé, que le bicarbonate est un sel peu stable en solution aqueuse, stabilité qui est fonction de la concentration et de la température.

L'auteur cite un exemple : une solution deci-normale de carbonate neutre additionnée de phénolphtaléine, titrée au bisulfate jusqu'à la décoloration à la température de 25° C, redevient rose au bout de 5 minutes et prend une coloration rouge au bout de 1/2 heure. Le même titrage opéré jusqu'à décoloration à 1° C, la solution redevient rouge en chauffant au-dessus d'un bec Bunsen, par régénération de carbonate neutre par suite de décomposition du bicarbonate.

Nous pensons qu'on pourrait également essayer comme indicateur de l'hélianthine poirrier, insensible à l'action de l'acide carbonique ; qui en certaine proportion agit sur la phénolphtaléine.

Tel est le résumé succinct de la question, qu'il a été pensons-nous d'un certain intérêt à présenter en son ensemble.

N. CHERCHEFFSKY.

## L'INDIGO <sup>(1)</sup>

### Son évolution chimique et industrielle

La situation industrielle de l'indigo naturel a décidé les producteurs à une action prompte et énergique et un meeting de toutes les personnalités ayant des intérêts dans cette industrie a été tenu à Calcutta le 20 février 1901, sous la présidence de M. L. Thomas, sur l'initiative de la Behar Indigo Planter's Association et de « Indigo Improvement Syndicate », ainsi que de MM. Rawson et Hancock les deux éminents spécialistes en la matière.

Le président annonce les démarches faites auprès

(1) Voir *Revue Chimie Industrielle*, n° 136, 137, 138,

du gouvernement du Bengale pour solliciter une subvention en vue de recherches scientifiques à entreprendre pour l'amélioration des procédés de cultures et de traitement.

Ensuite le secrétaire de l'association des planteurs du Behar propose de paralyser au moins momentanément la concurrence de l'indigo artificiel en baissant les prix du produit naturel et le lançant en plus grande quantité possible à 130 à 140 roupies (2) le maund, prix inaccessible provisoirement du moins à l'indigotine artificielle. On pourra aviser dans ces conditions aux mesures à prendre.

Au cas où le produit naturel ne pourrait subvenir à la demande, au moins il entravera le développement artificiel.

Cette baisse de prix aura pour résultat de rendre douteuse l'entreprise projetée par trois fabriques de couleurs d'aniline de fabrique, l'indigotine et fermera tout débouché aux bleus d'alizarine dans la teinture de la laine, teinture qui même dans les conditions actuelles est plus onéreuse qu'avec l'indigo.

D'autre part, la généralisation du « Blowing process », de Rawson qui selon l'auteur, toutes choses égales d'ailleurs majore le rendement de 25 0/0 rendrait la lutte économique aisée, et cela d'autant plus que des recherches au point de vue de l'assolement seraient susceptibles de résultats fructueux.

Ces mesures excluent de l'esprit des planteurs toute intention de réduire l'exploitation de l'indigo, contrairement au conseil *désintéressé* de M. Brunck, le directeur de la Badische Civilers et Soda Fabrik.

Ensuite M. Rawson, tout en reconnaissant la répercussion sur les marchés de l'indigo des colorants diamine pour le coton et d'anthracène pour la laine, constate que ces produits n'ont pu soutenir la comparaison avec l'indigo au point de vue solidité.

Ceci posé, l'orateur n'envisageant plus que la concurrence avec l'indigotine artificielle, regrette de ne pouvoir évaluer sur les données connues le prix de revient de ce dernier colorant ; mais ce dont il est certain c'est que l'abaissement de l'indigo naturel sera plus que ressenti par l'indigotine artificielle.

D'accord avec l'orateur précédent il estime que le planteur doit s'attacher à perfectionner les modes de cultures ainsi que les procédés de traitements. La généralisation du « Blowing process », permettrait d'augmenter la production du Behar, qui a été de 60.000 maunds pour l'année écoulée, au moins de 12 000 maunds, correspondant à une plus-value de

(2) 1 roupie = 2 fr 50 environ.

(3) 1 maund = 40 kilogr. environ.



2.000.000 roupies, soit pour l'Inde entière une plus-value de 8.000.000 roupies.

Le rendement actuel est de 10 seers (1) par 100 maunds de plante (feuilles et tiges), rendement porté à 12,5 seers par le « Blowing ».

En remarquant que les feuilles sont seules traitées, il faut pour l'évaluation globale noter que le rendement en feuilles varie entre 9 et 60 0/0. L'indigofera *Tinctoria*, espèce la plus exploitée donne en moyenne (au laboratoire) un rendement de 0,55 0/0 d'indigotine pure de 0,92 0/0 en indigo au titre usuel de 60 0/0 d'indigotine, soit 36,8 seers d'indigo par 100 maunds de feuilles, ou un rendement de 14,7 seers d'indigo à 60 0/0 en admettant une proportion de 40 0/0 de la plante verte. La marge entre 14,7 et le rendement de 12,5 obtenu par le « Blowing » est imputable aux phénomènes secondaires dans les « steeping vats » et impose une conclusion naturelle ; étude de la bactériologie de cette fermentation. L'orateur préconise la suppression de la macération, en appliquant des procédés d'extraction plus rationnels.

Ce mode de traitement a été breveté par M. Calmette, brevet français n° 300.826, mentionnant un rendement de 5 à 6 kilogr. d'indigo à 60 0/0 d'indigo à 60 0/0 par 0/00 de plantes au lieu de 2 kil. extraits actuellement. Ce brevet revendique l'épuisement par l'eau chaude à 50° à 60° à l'abri de l'air. Les diastases hydratantes et oxydases préexistant dans les cellules du végétal transforment l'indican extrait en indigo blanc en 2 heures. La solution soutirée, aérée précipite l'indigo bleu qu'on filtre et presse. M. Rawson sans doute par un *lapsus linguae* attribue à M. Calmette la prétention d'obtenir un rendement 6 fois plus grand à celui atteint actuellement, soit 6 à 8 kil. d'indigo par 1.000 de plante des 24 à 32 seers par 100 maunds au lieu de 1 kil. d'indigo par 1.000 kil. de plantes obtenu actuellement ; ce qui correspondrait au rendement théorique des feuilles seules !

Au point de vue culture, l'emploi comme engrais des superphosphates a justifié une augmentation de 50 à 100 0/0 en récolte.

Enfin la sélection de l'espèce, selon Georges Watt, mérite toute l'attention du planteur. L'acclimation de l'indigotier du Natal, si bien acclimaté à Java doit être tentée aux Indes.

Quant à la récolte, la coupe au ras du sol, laisserait un pied susceptible d'un nouveau jet, et permettant au bout de deux mois une nouvelle récolte, bien qu'inférieure à la première.

(1) 1 Seer = 250 grammes.

M. Colligridge recommande l'enlèvement des feuilles seules, qui repoussant très vite permettent d'opérer 4 à 5 récoltes par an. Malgré l'espacement de 1 pied des plants, nécessité en opérant ainsi, le rendement est doublé ou triplé.

M. Hancock discute les conditions d'assolement et de fumure, en faisant remarquer qu'un terrain fatigué, mais rationnellement fumé a produit d'aussi bons résultats qu'un terrain vierge.

En outre les terrains à valeur égale donnent grâce à la fumure :

- 1) Un rendement notablement plus élevé ;
- 2) Une résistance très grande à l'indigotier, très sujet aux influences climatiques ;
- 3) Une avance dans la coupe, ce qui permet d'en doubler le nombre.

Enfin l'orateur examine l'utilité des engrais artificiels, et la densité de l'ensemencement, ainsi que la sélection de la semence.

Dans un autre ordre d'idées M. Hancock insiste sur la lutte à entreprendre contre ce fléau de l'indigotier qu'est la chenille.

Comme conclusion naturelle, le conférencier insiste sur la création de stations agronomiques chargées de l'étude de ces divers problèmes. Tel est le procès-verbal résumé de cette importante réunion des planteurs de l'indigo, que le gouvernement du Bengale a consenti à subventionner pendant trois ans à raison de 50.000 roupies annuellement, à charge à la « Behar Indigo Planter's Association » et à l'« Indigo Improvements Syndicate » de consacrer pendant le même laps de temps une somme annuelle de 75.000 roupies en vue des recherches à entreprendre.

N. CHERCHEFFSKY.  
Ingénieur-Chimiste.

## L'INDUSTRIE DES TÉRÉBENTHINES

### Les diverses térébenthines

Quand on pratique des incisions dans le tronc de différentes espèces d'arbres de la famille des *conifères* et de celle des *térébinthacées*, on obtient des sucs résineux appelé *térébenthines*.

Ces térébenthines sont des résines acides en dissolution dans les carbures térébéniques ( $C^{10}H^{16}$  et polymères).

Il existe un assez grand nombre de térébenthines, mais toutes n'ont pas la même importance. Les principales sont les suivantes :



*Térébenthine de Venise.* — Produite par le mélèze (*pinus larix*), sa couleur est jaunâtre, son odeur assez aromatique. De consistance épaisse, elle est très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle est peu siccative et tient de 15 à 25 0/0 d'essence. La récolte se fait au printemps. Elle provient surtout du Tyrol et du Piémont. L'addition de magnésie ne la fait pas se solidifier.

*Térébenthine de Chio.* — D'un blanc verdâtre, très soluble dans l'éther et moins dans l'alcool, cette térébenthine est produite par le *pistacia terebinthus*, que l'on rencontre principalement dans l'Inde et surtout à Chio. Cet arbre se rencontre aussi dans le midi de la France, mais la température y est insuffisante pour qu'il puisse produire de la résine.

*Térébenthine de Strasbourg.* — S'extraît du *pinus picea*. On l'appelle *térébenthine au citron* ou d'Alsace. Il paraîtrait que cette térébenthine, malgré ses noms, vient de Suisse (1). Elle est soluble dans l'alcool, très transparente et presque incolore. Elle est moins siccative que la térébenthine de Bordeaux. Elle se solidifie par addition de magnésie.

*Térébenthine du Canada.* — Elle est plus connue sous le nom de *baume du Canada*. C'est une substance incolore qui devient transparente par le repos ; elle a une odeur très agréable. Elle se dissout facilement dans l'éther, les alcools, la benzine, etc.

*Térébenthine de Judée.* — Cette térébenthine, à odeur particulière, est produite par un arbre de la famille des *burséracées*. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

*Térébenthine de Bordeaux.* — C'est, avec la térébenthine américaine, la plus importante. Epaisse et très siccative, elle contient de 15 à 30 0/0 d'essence. Soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, etc. On l'extraît du pin maritime, dans les Landes et dans la Sologne. Une addition de magnésie donne une masse solide.

*Térébenthine américaine.* — Consistance du miel, couleur jaunâtre. D'après M. Livache, elle ne se séparerait pas en deux couches par le repos ; d'après Morel, au contraire, le repos donnerait deux couches, avec une couche supérieure fluorescente. Elle fournit à peu près la même quantité d'essence que la térébenthine de Bordeaux. On l'extraît du *pinus Australis*.

Ces différentes térébenthines sont employées dans la fabrication des vernis ; les deux dernières sont les

matières premières pour la fabrication de l'essence de térébenthine.

Nous étudierons tout le traitement que l'on fait subir à la térébenthine de Bordeaux et les différents produits qui en résultent.

La médecine utilise les différentes térébenthines comme stimulants et vermifuges ; l'essence se donne pour combattre l'empoisonnement par le phosphore. Enfin, les térébenthines entrent dans la composition de divers emplâtres.

A côté des térébenthines se place deux produits que l'on pourrait presque ranger dans la classe des térébenthines, mais qui sont plutôt des modifications de celles-ci ; ce sont le *galipot* et la *poix de Bourgogne*.

*Galipot.* — C'est la térébenthine d'hiver du pin de Barbeaux. La gomme qui s'écoule pendant l'hiver contient une très petite quantité d'essence ; elle se dessèche directement sur l'arbre et on la récolte à l'état de masse pâteuse, d'un blanc jaunâtre. Le galipot s'expédie dans de grands barils en bois contenant environ 300 kgs.

D'après Flückiger, le galipot serait surtout composé d'acide pimarique  $C^{20}H^{30}O^2$  ; comme nous venons de le dire, le galipot contient toujours une petite quantité d'essence de térébenthine et une assez grande quantité d'impuretés constituées surtout par des débris de bois. L'été, le galipot est en masse pâteuse ; mais, en hiver, il devient assez dur.

Le galipot est encore connu sous les noms de *Barbas* ou *garipot* ; il est soluble dans l'essence, l'alcool et l'éther. On l'emploie dans la fabrication des vernis à bon marché. Associé à la colophane, il donne un vernis d'un peu meilleure qualité que celui préparé à la colophane pure.

*Poix de Bourgogne.* — La poix de Bourgogne est la térébenthine demi-solide du *pinus abiès* que l'on rencontre surtout dans les Vosges et dans les Alpes. A l'air, elle se dessèche assez rapidement en donnant une masse dure et cassante qu'une faible chaleur ramollit facilement.

La poix de Bourgogne a une odeur fortement prononcée d'essence de térébenthine.

La solubilité de cette térébenthine est très nette dans l'éther, l'essence de térébenthine, l'acide acétique, etc. Ce qui la caractérise nettement c'est son insolubilité relative dans l'alcool.

Quelques fabricants de vernis utilisent la poix de Bourgogne dans la fabrication des vernis communs.

(1) Laurent Naudin, *Les vernis*, page 50.



Mais cet emploi est on ne peut plus restreint, l'industrie étant largement alimentée par les colophanes et le galipot qui sont offerts à des prix extrêmement bas.

La poix de Bourgogne est donc un produit dont il est intéressant de connaître les propriétés générales, mais qu'il ne convient de signaler, parmi les matières premières de l'industrie des vernis, que dans le but d'être aussi complet que possible.

### La gemme

On appelle *gemme* la matière résineuse qui s'écoule des incisions faites au pin maritime. En France, on peut estimer à environ 200.000 tonnes la production de la gemme : il est pourtant assez difficile de fixer un chiffre exact, les renseignements précis faisant défaut. Les départements qui produisent de la gemme sont les suivants : Landes, Basses-Pyrénées, Gironde et Charente. Une faible partie des arbres produit de la gemme, car le plus grand nombre sont trop jeunes ; la reproduction se fait par semis et on éclaircit tous les quatre ans environ (1). Les pins dits *d'éclaircissage*, âgés de 15 à 25 ans, donnent rarement de la gemme.

Ceux destinés à faire des poteaux de mines sont *gemmés à mort* : pour cela, on fait deux grandes entailles face à face, on recueille la résine et on abat l'arbre 2 ans après.

Les pins poussent dans des terrains sablonneux (environ 500.000 hectares), et ce n'est que vers 40 ans que l'on commence à leur faire donner de la gemme. En les soignant convenablement, ils peuvent fournir de la gemme pendant 50 ans et même plus (on a donné comme limite extrême 200 ans).

Voyons comment on procède pour la récolte de la gemme.

L'incision est faite à l'aide d'une lame courbe placée au bout d'un long manche en bois. On doit refaire cette incision tous les 2 ou 3 ans. Si l'on commence à une faible hauteur du sol, on continue les entailles au commencement de chaque saison (mars-avril), en allant toujours de plus en plus haut pendant cinq années environ. On recommence ensuite sur une autre partie de l'arbre, de sorte que, en faisant le tour, quand on revient à la première entaille on la retrouve complètement cicatrisée.

La gemme apparaît là où l'on fait une entaille, parce qu'elle remplace l'écorce enlevée qui ne se

reproduit pas. Si l'on ne faisait pas d'entailles, le suc résineux se transformerait en ligneux.

Le premier procédé de récolte de la gemme dit *au crot* était fort barbare : la gemme s'écoulant de l'entaille était recueillie dans une cavité creusée au pied de l'arbre : une partie de l'essence s'évaporant,

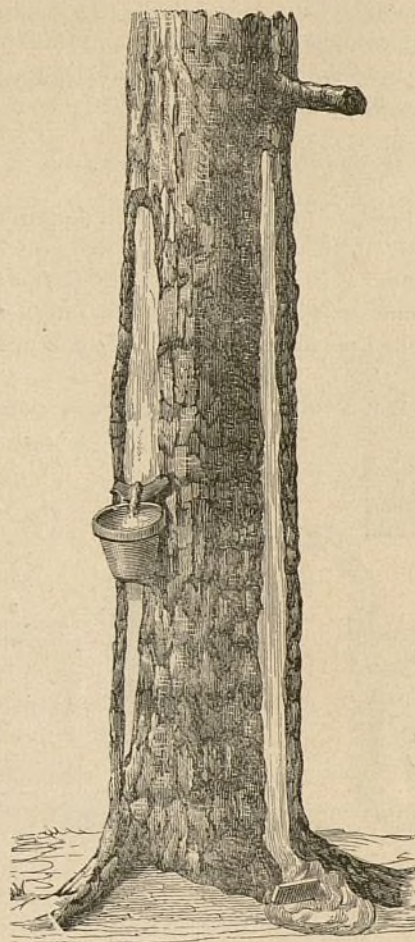


Fig. 1. — Récolte de la gemme.  
Au pot. Au crot.

le rendement en gemme allait en diminuant d'autant plus que l'entaille était placée plus haut.

Maintenant, et depuis longtemps d'ailleurs, la récolte se fait *au pot* (procédé Hughes). La gemme est recueillie dans un petit pot fixé sur l'arbre juste au-dessous de l'entaille. On évite ainsi la perte considérable de l'ancien système et on obtient une gemme bien plus propre. La fig. 1 montre les deux dispositifs.

La gemme recueillie dans les pots est vidée dans des bassins placés dans le sol et contenant 500 litres environ.

(1) On trouvera des détails sur l'exploitation des pins dans les traités spéciaux de MM. Samanos et Dromart.



Plus on avance dans la saison, moins la gemme est riche en essence. A l'usine de traitement la gemme est mise dans de grands réservoirs en bois nommés *barques*, et contenant environ 30.000 litres.

Cette gemme donne deux produits :

1° L'essence de térébenthine ;

2° La colophane.

Avec la colophane on peut faire des huiles et des essences. Nous allons étudier la fabrication de ces différentes substances.

### L'essence de térébenthine

La purification de la gemme se fait dans une chaudière plate chauffée à feu nu. Les matières légères remontent à la surface où on les écume ; quant à l'eau elle se réunit à la partie inférieure. La gemme, ainsi purifiée, est filtrée chaude sur de la paille.

M. Dromat a proposé, pour éviter la perte d'es-

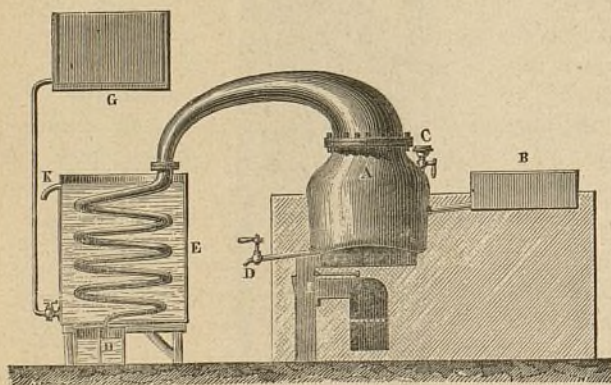


Fig. 2. — Alambic à essence, chauffé à feu nu.

sence, d'effectuer le travail précédent dans une chaudière close munie d'agitateurs.

La distillation de la gemme purifiée a lieu dans une chaudière en cuivre. Les dispositifs de ces appareils varient selon que l'on a en vue la production de belles colophanes ou de colophanes très ordinaires dites *bruis*.

Quand on distille la gemme à feu nu, pour éviter d'opérer à trop haute température, on ajoute à la gemme, pendant la distillation, une certaine quantité d'eau (environ 30 0/0) : l'essence est entraînée par la vapeur d'eau. L'alambic A contient la gemme (fig. 2) ; B est un réservoir renfermant la gemme purifiée et mesurée pour l'alimentation de l'alambic ; l'introduction de l'eau se fait par l'entonnoir C et la vidange de la colophane par le robinet D.

L'essence entraînée et la vapeur d'eau se condensent dans le serpentín E et sont recueillies dans le récipient H où l'on retire l'essence qui se sépare de l'eau et monte à la surface.

Quand l'eau entraînée ne contient plus d'essence on arrête l'introduction d'eau, on donne un coup de feu pour chasser l'excès d'eau et on cesse la distillation.

Cette opération, qui paraît simple, est assez délicate à conduire à bien : l'opérateur n'est guidé que par l'oreille pour régler l'introduction de l'eau.

Aussi a-t-on songé à utiliser la vapeur d'eau comme mode de chauffage. Voici un appareil qui a donné, paraît-il, de bons résultats (fig. 3) :

A l'intérieur d'un alambic A, se place un serpentín de chauffage B ; un jet de vapeur amené par C entraîne l'essence. La gemme est introduite par le tuyau D, l'essence sort en C et la colophane s'écoule par A. L'alambic est placé dans un bain de sable H.

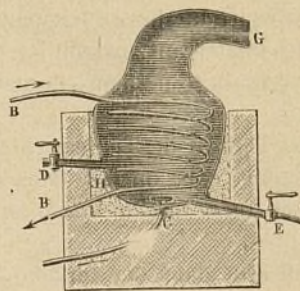


Fig. 3. — Appareil de distillation par la vapeur.

Voici quelles ont été les différences de rendement (1) :

	A feu nu	A la vapeur
Essence.....	16	20
Colophane...	70	66
Impuretés....	14	14

D'une façon générale, en employant le système à feu nu, on admet un rendement moyen en essence de 17 à 18 0/0, une perte de 18 à 20 0/0 et un rendement en colophane de 62 à 64 0/0. Les impuretés sont constituées par de la terre, du bois et de l'eau. Le rendement en essence varie, comme nous l'avons dit plus haut, avec l'époque de récolte de la gemme : en avril, on obtient 22 0/0 ; mais en septembre et en octobre ce rendement tombe à 14 et même 13 0/0 (pour distillation à feu nu ; à la vapeur, la première gemme donne de 26 à 28 0/0).

(1) Paul Curie, *Annales du Génie civil*, 1874.



La production annuelle et moyenne de l'essence de térébenthine française est d'environ 90 à 100.000 barils pesant 150 kilos net, soit en chiffres ronds 15.000 tonnes.

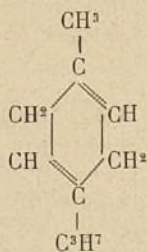
Les quelques modifications proposées dans l'industrie de la térébenthine, pendant ces dernières années, peuvent se résumer en ceci :

1° Un brevet pour l'épuration de la gemme (1), en ajoutant, au moment de la fonte, dans la chaudière de préparation, 8 à 10 0/0 de terre de pipe qui s'empare de la partie aqueuse et de l'huile de résine (?) et les entraîne au fond de la chaudière.

2° L'emploi d'une turbine, chauffée par serpentín à 50° environ, pour le traitement de la gemme. La filtration se fait sur une série de toiles de plus en plus fines. Le liquide recueilli se sépare en 2 couches : une partie aqueuse qui gagne le fond du récipient et de l'essence plus ou moins chargée de gemme (2).

Nous n'avons pas entendu dire que ces méthodes aient reçu la plus petite sanction pratique.

*Propriétés de l'essence de térébenthine.* — Au point de vue chimique, elle est surtout composée d'un carbure de la série térébénique, le *térébenthène*  $C^{10}H^{16}$  et de carbures isomères et polymères. Kekulé a donné une formule de structure de ce carbure qui explique aisément sa formation : on sait que le cymène est dérivé de la benzine par substitution d'un groupe méthyle et d'un groupe propyle, en position para, à deux atomes d'hydrogène :  $C^6H^4CH^3C^3H^7$ , soit  $C^{10}H^{14}$ . La fixation de deux atomes d'hydrogène conduit au térébenthène dont la formule de structure se représente alors ainsi :



En fait, quand on enlève aux terpènes ( $C^{10}H^{16}$  liquides ou aux camphènes ( $C^{10}H^{16}$  solides) deux atomes d'hydrogène à l'aide de déshydrogénants ou d'oxydants, on obtient du cymène.

(1) Ch. de La Roche, *Procédé d'épuration des térébenthines*. Brevet 270 147, septembre 1897.

(2) Ch. de La Roche, *Perfectionnements apportés à la fabrication de l'essence de térébenthine*. Brevet 282 964. Novembre 1898.

Depuis quelques années, l'étude des terpènes a été poussée très loin et la formule de Kekulé n'est plus admise aujourd'hui.

La formule de constitution généralement admise maintenant a été donnée par M. Wagnet, qui a étudié d'une façon particulière les produits acides obtenus par oxydation du térébenthène.

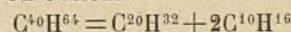
C'est, le groupe propylique qui se trouve autrement fixé.

On trouvera des renseignements très complets sur l'histoire des terpènes dans les ouvrages spéciaux de Charabot, Gildmeister.

L'essence de térébenthine française pure a une densité de 0,864 à 16° ; son point d'ébullition est 156°5 ; pouvoir rotatoire lévogyre 42°36 ; le térébenthène est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther (1).

A froid, l'acide sulfurique agit énergiquement sur l'essence de térébenthine en donnant naissance à des isomères et à des polymères, avec production d'eau, d'acide sulfureux et de cymène. Le principal des polymères formés est le *colophène*  $C^{20}H^{32}$ , bouillant entre 300 et 315°, huile incolore à fluorescence bleue.

En traitant l'essence de térébenthine par le trichlorure d'antimoine, dans des conditions spéciales (1), M. Ribau a obtenu un polymère à l'état de pureté qu'il appelle *tétratérebenthène* et qui présente un intérêt particulier car il a permis à M. Ribau de donner une théorie de la fabrication des vernis aux gommes dures. Ce tétratérébenthène est un corps amorphe, cassant, jaunâtre et transparent ; sa densité à 0 est 0,977 et il est insoluble dans l'alcool. Si on chauffe ce carbure l'action de la chaleur le dpéolymérise et l'on obtient :



Série de carbures solubles dans l'alcool. D'où la conclusion de M. Ribau que l'action de la chaleur sur les gommes dures est un moyen de dédoublement pour obtenir des produits solubles, dédoublement que l'on peut comparer à celui du tétratérébenthène.

L'essence de térébenthine exposée à l'air absorbe l'oxygène et se résinifie. En même temps il se produit un peu de cymène, de l'acide acétique et de l'acide formique.

L'action de l'acide chlorhydrique permet d'obtenir

(1) Schützenberger, *Traité de chimie générale*, tome VI, page 79.

(1) Voir Schützenberger, *Traité de Chimie générale*, T. VI, p. 81.



un mono et un dichlorhydrate de terpène (produits d'addition)  $C^{10}H^{16}HCl$  et  $C^{10}H^{16}2HCl$ . Le premier est intéressant car il constitue le camphre artificiel.

A moins 15° l'essence de térébenthine absorbe le chlore en donnant un produit d'addition  $C^{10}H^{16}Cl^2$  que la chaleur dédouble en cymène et acide chlorhydrique.

L'essence de térébenthine donne, en se combinant avec l'eau les hydrates suivants :

1° *L'hydrate de terpène*  $C^{10}H^{16}H^2O$ , obtenu en laissant longtemps en contact :

1 partie d'essence de térébenthine

1 » 1/2 d'alcool à 90°

1/2 » d'acide sulfurique  $D=1,64$

liquide bouillant vers 210°.

2° *La terpène*  $C^{10}H^{16}2H^2O$ . Obtenue en maintenant à 100° l'hydrate de terpène dans une cloche contenant de l'acide sulfurique. Cristaux fondant à 103° et bouillant à 250°.

3° *L'hydrate de terpène*  $C^{10}H^{16}3H^2O$ . C'est le terme ultime qui se forme par contact prolongé de l'essence de térébenthine et de l'eau. La présence d'alcool et d'acide azotique étendu active la production d'hydrate de terpène. Prismes incolores fondant à 100°.

4° *Le terpinol*  $2(C^{10}H^{16})H^2O$ . Obtenu en distillant avec de l'eau le dichlorhydrate d'essence de térébenthine ; liquide à odeur d'hyacinthe, bouillant à 168°.

La terpène et le terpinol sont employés en médecine, le second pour modifier les sécrétions bronchiques et la première dans le même cas, mais aussi comme diurétique.

Dans l'industrie des vernis on utilise des essences de térébenthine d'origines diverses. Les 3 principales sont les suivantes :

1° *L'essence de térébenthine française*, provenant du traitement de la gemme du pin maritime.

2° *L'essence de térébenthine américaine*, fourni par la gemme du *pinus australis*.

3° *L'essence de térébenthine russe*, extraite de la gemme du *pinus sylvestris*.

Voici les caractères que nous avons déterminés sur des essences commerciales des 3 variétés citées ci-dessus :

#### Essence de térébenthine française (de Bordeaux)

Densité  $D_{16,5} = 0.8725$

Indice de réfraction  $= 1.470$

Distillation sur 200 cc.

La distillation commence à 153° mais le thermo-

mètre monte de suite à 155° ; le liquide condensé est de suite clair.

154-155°..... 79 cc.

155-156°..... 35 »

156-157°..... 18 »

157-158°..... 14 »

158-159°..... 11 »

159-160°..... 9 »

160-165°..... 18 »

165-170°..... 3 »

#### Essence de térébenthine américaine (pinoline)

Densité  $D_9 = 0.8805$

Indice de réfraction  $= 1.472$

Distillation sur 200 cc.

La distillation commence à 153° ; le thermomètre atteint vite 155° mais au début le liquide est opalin (à cause d'une petite quantité d'eau).

154-155°..... 66 cc.

155-156°..... 45 »

156-157°..... 26 »

157-158°..... 16 »

158-159°..... 9 »

159-165°..... 9 »

160-165°..... 24 »

#### Essence de térébenthine russe

Densité  $D_{13} = 0.8755$

Indice de réfraction  $= 1.476$

Distillation sur 200 cc.

La distillation commence à 157°, le premier liquide condensé est opalin ; le thermomètre monte rapidement à 159°.

157-160°..... 3 cc. opalin odeur forte.

160-165°..... 78 » sur 30 cc. opalin odeur moins forte.

165-170°..... 59 »

170-175°..... 28 »

175-180°..... 12 »

180-185°..... 6 »

L'essence russe possède une odeur si désagréable qu'il est impossible de l'utiliser directement dans l'industrie des vernis.

Au point de vue chimique on peut différencier ainsi ces 3 essences : l'essence française donne un carbure bouillant à 156°5, le *térébenthène* ; l'essence américaine un carbure bouillant à 156°, l'*australène* ;



l'essence russe fournit 3 carbures (d'après Tilden) bouillant à 156, 171 et 175°.

Si nous réunissons en un tableau les 3 distillations que nous venons de donner, nous saisissons très nettement comment se comportent ces 3 types d'essence de térébenthine.

Distillation sur 200 cc.

Températures lues au thermomètre	cc. distillés essence française	cc. distillés essence américaine	cc. distillés essence russe
154°-155°	79	66	»
155°-156°	35	45	»
156°-157°	18	26	»
157°-158°	14	16	»
158°-159°	11	9	»
159°-160°	9	9	3
160°-165°	18	24	78
165°-170°	3	»	59
170°-175°	»	»	28
175°-180°	»	»	12
180°-185°	»	»	6
Reste d. le ballon.	12	4	12
Total.....	199	199	198

Pour l'essence française il passe :

83 0/0 de 155 à 160° et 92 0/0 de 155 à 165°

Pour l'essence américaine il passe :

85,5 0/0 de 155 à 160° et 97,5 0/0 de 155 à 165°

Pour l'essence russe il passe :

15 0/0 de 155 à 160° et 40,5 0/0 de 155 à 165°

Ces nombres tendraient à expliquer la faveur particulière que certains fabricants accordent à l'essence de térébenthine américaine ; en tous cas ils montrent nettement qu'il n'est pas possible d'utiliser avantageusement l'essence russe.

L'emploi, pour ainsi dire exclusif de l'essence de térébenthine, est dans la fabrication des vernis. Pourtant, on a vendu sous le nom de *gaz liquide*, un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine mélange brûlant en donnant une flamme très éclairante.

La présence de l'essence de térébenthine se décèle très facilement à l'acide de la réaction très caractéristique que donne le trichlorure d'antimoine : ce corps soumis à l'action des vapeurs d'essence de térébenthine prend une coloration rouge sang. Une perle de protochlorure d'antimoine mise dans une

salle où il y a 1/500 seulement d'essence dans l'air prendra la coloration rouge sang caractérisant la présence de l'essence.

Les vapeurs d'essence de térébenthine donnent des maux de tête et produisent une sorte de griserie qui rend impropre à tout travail. Beaucoup de gens soumis à l'action prolongée des vapeurs d'essence de térébenthine contractent l'*eczéma professionnel*.

Au point de vue médical l'essence de térébenthine est un révulsif puissant et un stimulant énergique. On l'a préconisé contre le tétanos, la péritonite puerpérale, etc. C'est le contre-poison employé dans les empoisonnements par le phosphore.

On l'emploie à l'intérieur sous forme de perles ou d'émulsions et à l'extérieur en liniments.

C'est, en résumé, un médicament assez usité.

**Essence grasse de térébenthine.** — Au contact de l'air, et au bout d'un temps plus ou moins long, l'essence de térébenthine absorbe l'oxygène pour donner une substance épaisse nommée *essence grasse* dont les propriétés spéciales dissolvantes ont attiré l'attention de puis fort longtemps. L'action de l'air doit être très prolongée ; aussi y a-t-il, par évaporation, une perte d'essence qui atteint facilement 70 pour 100.

M. Livache a dit que l'essence grasse pouvait dissoudre une gomme dure n'ayant perdu que 10 pour 100 de son poids par fusion : nous avons vu que dans le procédé ordinaire il fallait compter perdre 25 pour 100.

Le seul usage sérieux de cette substance réside dans son emploi en peinture sur porcelaine concurrentement avec l'essence grasse de lavande.

**Examen de l'essence de térébenthine.** — Nous avons déjà donné les principaux facteurs physiques des différentes variétés d'essence de térébenthine.

Les quelques essais suivants sont à faire en cas de doute :

1° L'évaporation sur une lame de verre doit être complète ; ne laisser aucun résidu appréciable (1) ;

2° La solution dans l'alcool (90-95°) doit être parfaite et claire : une solution trouble indique la présence de la benzine.

Il est une falsification qui se pratique paraît-il, sur une grande échelle, c'est l'addition d'huile de résine, à raison de 2 à 4 pour 100. Les avis sont très partagés sur la possibilité de découvrir cette fraude jusqu'à 4 pour 100. A partir de 5 pour 100 tout le monde est d'accord pour déclarer qu'il est facile de déceler la fraude.

(1) Il reste toujours un résidu dû à la résinification d'une partie de l'essence.



Le mémoire le plus ancien sur les falsifications de l'essence de térébenthine remonte à 1859 et c'est un travail dû à Barbet de Bordeaux (1). Il y est dit que l'essence peut être falsifiée par addition de térébenthine, de colophane ou d'huiles de résine. Voici les conclusions de Barbet :

L'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, plongé dans l'essence de térébenthine distillée pure marque 78,5 ;

Les essences falsifiées fournissent les résultats ci-dessous :

Essence à	5	pour 100 de térébenthine ..	76.4
»	10	»	74.2
»	5	» de colophane. ....	75.6
»	10	»	73.1
»	5	» d'huile de résine..	76.4
»	10	»	74.2

La distillation d'une quantité connue d'essence pure et fraîchement distillée ne laisse aucun résidu ; si l'essence est ancienne on retrouve un léger résidu poisseux. Quand l'essence est falsifiée le résidu est plus notable : on le pèse alors après l'avoir exposé longtemps à une température supérieure à 170°. Les poids constatés sont :

Essence à	5	pour 100 de térébenthine.	3	pour 100
»	10	»	5	»
»	5	» de colophane...	5	»
»	10	»	10	»

En agitant 10 grammes d'essence avec 10 grammes d'ammoniaque on constate :

1° Avec l'essence pure aucun effet ; le mélange se sépare nettement ;

2° Avec 5 pour 100 de térébenthine il y se fait une émulsion qui s'éclaircit par le repos, il se dépose un magma gélatineux, brun fauve : le liquide surnageant est incolore. Même phénomène plus marqué avec 10 pour 100 de térébenthine ;

3° Avec 5 pour 100 de colophane, chaque goutte d'ammoniaque donne une solidification partielle ; en agitant on obtient une solidification en masse opaque. Avec 10 pour 100 de colophane, la masse obtenue est semi transparente.

Comme nous l'avons dit plus haut, la véritable falsification de l'essence consiste dans l'adjonction d'huile de résine. M. A. J. Zune a étudié cette falsification au point de vue analytique et à la suite de ses essais il fait remarquer que l'addition de 1/2 pour 100 d'huile de résine augmente l'indice de réfraction

de 20 à 56 unités de 5<sup>e</sup> ordre des décimales (1). Il en conclut que l'indice de réfraction est le plus sur moyen de déceler l'addition d'huile de résine dans une proportion inférieure à 4 pour 100. La constatation suivante est à retenir : « Lorsque celle-ci (l'essence) est pure, on constate que les valeurs numériques des divers indices fractionnels une progression arithmétique, tandis que, si elle est falsifiée, soit par l'essence de résine, soit par l'huile de même nature, la progression, tout au moins pour les deux derniers termes, est plutôt géométrique, les derniers produits se concentrant presque entièrement dans le dernier quart du distillat ».

De sorte que, il est toujours préférable d'opérer sur 100 cc. d'essence séparés en quatre parties égales par une distillation fractionnée au bain de sable et de prendre des indices sur chaque partie.

Voici quelques résultats extraits du tableau inséré dans la note de M. Zune.

	Indices à 15°
Térébenthine brute.....	1.51708 à 1.51782
Essence de première distillation..	1.47361 à 1.47389
» américaine.....	1.47282
» de résine.....	1.47991 à 1.48623
Huile de résine qualité ordinaire..	1.53491 à 1.53741
» » blanche, française	
dichroïque.....	1.53467 à 1.54133
Huile de résine blanche, anglaise	
non dichroïque.....	1.55509 à 1.56622
Essence de térébenthine à 2 0/0	
d'huile de résine blanche	
française :	
Premier quart de la distillation....	1.47191
Dernier » » » .....	1.97903

Nous avons repris la méthode préconisée par Zune, en opérant sur une essence de térébenthine à laquelle nous avons ajoutée 1, 2, 3 et 4 pour 100 d'une huile de résine parfaitement blanche. Nous avons déterminé les indices de réfraction à l'aide du réfractomètre de M. Fery. Constatons d'abord qu'il n'est pas possible de déterminer la 5<sup>e</sup> décimale et qu'on ne détermine la quatrième qu'approximativement.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

Essence de térébenthine française garantie pure.	1.4705		
» » » (commerce) ...	1.470		
» » américaine.....	1.472		
» » de Russie.....	1.476		
		Premier quart	Dernier quart
		de la	de la
		distillat.	distillat.
Essence française.....	1.4705	1.470	1.476
» » à 1 0/0 huile			

(1) Répertoire de Pharmacie, t. XVI, p. 12 : analysé du Répertoire de Chimie appliquée, t. I, 1859, p. 377.

(1) Recherche des huiles de résine dans l'essence de térébenthine. *Moniteur Scientifique*. Novembre 1892.



de résine.....	1.4725	1.469	1.482
Essence française à 2 0/0 huile de résine.....	1.4725	1.469	1.482
Essence française à 3 0/0 huile de résine.....	1.4725	1.469	1.485
Essence française à 4 0/0 huile de résine.....	1.474	1.469	1.486
Essence américaine.....	1.472	1.4675	1.478

Il résulte de tous ces chiffres que la détermination de l'indice sur le dernier quart de la distillation donne des chiffres assez différents; mais nous avons trouvé une différence bien moins grande que Zune d'autant plus qu'il faut faire la comparaison avec le chiffre de l'indice du *dernier quart* de la distillation de l'essence pure, pour rester dans les mêmes termes de comparaison.

On voit alors que pour 1 pour 100 d'huile de résine l'indice est 1.482 (dernier quart) au lieu de 1.476 (dernier quart) pour l'essence pure. Il est certain que la différence est très sensible; mais il ne nous paraît prudent de conclure qu'après avoir mesuré des indices d'essence pure pendant toute une campagne et avoir constaté que ces indices sont à peu près invariables.

M. Aignan a proposé l'emploi du polarimètre en fractionnant par distillation et en mesurant la déviation sur les dernières portions: avec l'essence pure les dernières portions sont lévogyres; avec de l'essence ne contenant que 0,5 0/0 d'huile de résine M. Aignan a eu les dernières portions dextrogyres. Si le phénomène est constant, mais M. Aignan ne l'affirme pas, il y a là une méthode très intéressante à mettre au point, méthode qui pourra rendre de grands services.

### Les résineux

Sous ce nom général on désigne les produits résineux de la distillation de la gemme.

Quand on distille des gemmes bien pures on obtient des résineux d'un jaune plus ou moins foncé, vendus sous le nom de *colophane* ou *arcanson*. Avec une gemme souillée le produit recueilli est dénommé *brai clair*. Enfin, en traitant la partie de la gemme que l'on retrouve au fond de la chaudière de fusion, on obtient des résineux dits *brais noirs*.

Tous ces brais et colophanes sont coulés chauds dans de grands fûts en bois où la solidification se produit; les fûts tiennent environ 300 kg. de résineux.

Les filtres de paille sur lesquels on a recueilli toutes les impuretés pendant la fusion de la gemme

sont brûlés dans des fours: la gemme s'écoule et en la distillant on peut encore obtenir des résineux et environ 10 pour 100 d'essence de térébenthine.

Les colophanes que l'on rencontre dans le commerce sont ou d'un jaune foncé ou pour ainsi dire blanches (*colophane verre à vitre*). Pour obtenir des colophanes aussi pâles un certain nombre de procédés ont été préconisés.

Du côté des agents chimiques on a essayé: l'action combinée du chlorure de zinc (5 pour 100) et du bichromate de potasse (12 pour 100) à 150°; l'action de l'acide sulfurique sous pression dans un autoclave chauffé à la vapeur surchauffée; l'action du chlore sur la colophane fondue, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, etc., etc.

En Angleterre on a utilisé depuis longtemps la volatilité de la colophane pour faire une distillation sans décomposition à condition d'entraîner les vapeurs au fur et à mesure de leur formation (1). On opère à 200 degrés en présence d'un courant de vapeur d'eau surchauffée. Le produit de condensation contient une substance résineuse opaque et de l'eau.

Le produit résineux est déshydraté, soit dans le vide, soit dans des chaudières en plomb à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée. On recueille environ 75 pour 100 de la colophane employée et l'on peut faire trois qualités: la première est presque incolore.

La colophane du commerce a une densité de 1.070. Nous avons trouvé la même densité pour les colophanes claires ou foncées (1.072 par la balance de Mohr et 1.073 par la méthode du flacon). Elle fond au-dessous de 100 degrés. Elle est transparente et friable; on la transforme facilement en une poussière blanche ou jaunâtre.

L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine et l'alcool à 95° la dissolvent très facilement.

Nous avons trouvé comme constantes de la colophane:

Chiffre de l'acide 168.3 à 171.1;

Indice de Kottstorfer 168.3 à 173.9.

On lui donne la formule chimique  $C^{44}H^{62}O^4$  et Flückiger la considère comme de l'acide abiétique anhydre ( $C^{44}H^{62}O^4 + H_2O = C^{44}H^{64}O^5$  acide abiétique) ce qui explique l'identité entre le chiffre de l'acide et l'indice de Kottstorfer.

Cet acide abiétique donne un sel de plomb très

(1) Hunt et Pochin. Purification de la colophane. *Journal de Pharmacie et de Chimie*.



dur et se formant assez rapidement : c'est pourquoi les vernis contenant de la colophane ne peuvent pas servir à *détremper* les couleurs à base de plomb, la céruse notamment.

Quand on délaye de la céruse broyée à l'huile avec un vernis à base de colophane, le mélange, parfaitement fluide au début, ne tarde pas à épaissir de plus en plus pour devenir, au bout de quelques heures, complètement dur. Les peintres disent que le vernis *épaissit* la céruse. Il suffit d'ailleurs d'ajouter à un vernis à la gomme une assez faible proportion d'un vernis à la colophane pour que le phénomène se manifeste.

On peut estimer la production générale des résineux en France à 50.000 tonnes par an. L'industrie des vernis en utilise relativement peu ; les gros débouchés sont en papeterie, en savonnerie et en stéarinerie, d'une part, et pour la fabrication des huiles et essences de résine, d'autre part.

L'emploi en savonnerie provient du fait de la facile combinaison de la colophane avec la soude ou la potasse pour donner des résinates que l'on mélange à la pâte de savon ; les savons ainsi obtenus, dits *savons jaunes*, moussent avec l'eau de mer et sont d'un prix de revient très bas.

Les résinates alcalins peuvent donner des résinates insolubles par double décomposition : celui d'alumine est utilisé pour l'encolage des papiers.

En ajoutant environ 10 pour 100 d'eau à la colophane en fusion on forme un hydrate défini nommé *résine jaune* avec laquelle on fabrique des torches qui ont été employées pour l'éclairage dans certaines provinces pendant fort longtemps. Même maintenant on trouve encore dans le commerce des *chandelles de résine*.

En médecine on fait également usage de colophane pour la fabrication des emplâtres et dans la préparation de poudres hémostatiques.

#### L'essence de résine

L'action de la chaleur sur la colophane est essentiellement variable avec le mode opératoire et la température à laquelle on opère. En décomposant brusquement la colophane en la faisant arriver fondue dans un récipient porté à une température voisine de 700° il y a production de gaz dit *gaz de résine* et formé d'un mélange d'hydrocarbures et d'oxyde de carbone pendant qu'il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Le gaz de résine brûle sans épuración préalable et donnant une

flamme d'un pouvoir éclairant supérieur à celui du gaz de houille,

Si au lieu d'opérer d'une façon aussi brusque on chauffe la colophane progressivement, tout en allant très vite quand la distillation est commencée, on obtient, par condensation, un produit contenant une assez notable proportion de colophane entraînée, proportion d'autant plus grande d'ailleurs que la distillation a été menée plus rapidement. Le reste est constitué par de l'huile de résine dont nous parlons plus loin. Si on ajoute à ce mélange de la chaux éteinte, en remuant bien, on transforme la colophane en résinate de chaux et le produit final se présente sous l'aspect d'une masse onctueuse, solide et brunâtre, vendue sous le nom de *graisse végétale*.

En faisant la distillation de la colophane lentement et avec précaution, on peut scinder les produits de la distillation en deux fractions bien nettes :

1° L'essence ;

2° Les huiles.

Il se fait d'ailleurs une assez faible proportion d'essence. Voici des chiffres puisés à deux sources différentes :

	1° (1)	2° (2)
Eau acide.....	» »	7
Essence de résine..	1.40	5
Huiles de résine...	88.80	70
Résidu.....	10 »	18

Comme on le voit, ces nombres sont essentiellement différents. Actuellement on peut admettre que les produits résultant de la distillation de la colophane se répartissent ainsi, pour une opération bien conduite :

Essence de résine...	7 à 8 pour 100
Huiles de résine....	73 » 72 »
Résidus.....	20 »

En travaillant avec beaucoup de soin on peut n'avoir que 15 à 18 pour 100 de résidus.

On peut estimer la production annuelle des huiles et essence de résine à environ 8.000 tonnes, ce qui fait que cette industrie absorbe à elle seule 10.000 tonnes de résineux.

Villon a donné le détail des différents produits obtenus par la distillation de la colophane (1).

Pour une distillation rapide, les produits se répartiraient ainsi (ramenés à 100 kg. de colophane) :

(1) Halphen, *Couleurs et vernis*, p. 256.

(2) Curie, *Annales du Génie civil*, année 1874.

(3) Villon, *Les Corps gras*, pages 280 et 281.



Essence de résine . . . . .	2,25
Huile de résine blonde . .	73,60
» bleue . . . . .	7,55
Brai dur et pertes . . . . .	4,66
	<hr/> 100,00

En distillant lentement, les produits obtenus sont les suivants :

Essence de résine . . . . .	2,25
Huile de résine blonde . .	18,75
» blanche . . . . .	30,10
» blonde . . . . .	12
» bleue . . . . .	10,50
» verte . . . . .	6
Brai dur et pertes . . . . .	20,90
	<hr/> 100,50

Les huiles de résine sont conservées plusieurs semaines dans de grands bacs en tôle avant d'être soumises à la purification.

La distillation se fait dans des chaudières en fonte et la condensation à l'aide d'un serpentín en cuivre.

Ces chaudières en fonte tiennent en moyenne 2.000 kg. de colophane et la durée totale d'une opération est de 48 heures. L'essence de résine passe la première vers 200° environ.

Pendant toute la durée de la distillation il se dégage des gaz formés surtout de butylène et d'éthylène : on les brûle sous la chaudière de distillation.

L'essence brute est un liquide très mobile, brun rougeâtre à odeur très forte.

Par rectification et décoloration on obtient une essence à odeur bien moins forte (mais néanmoins toujours caractéristique, une véritable odeur de brûlé) et ayant la couleur du cognac.

En raison de la très forte odeur de l'essence de résine son emploi dans la fabrication des vernis est très limité, malgré les très bas prix auxquels on peut se la procurer.

Nous avons déterminé la densité et l'indice de refraction de deux types très différents :

	Densité à 14°	Indice de réfraction
Essence de résine brute . . .	0,930	1,522
» rectifiée . . . . .	0,910	1,5015

A. A. Renard a examiné l'essence de résine au point de vue chimique. Il a signalé la présence de carbure bouillant de 35 à 260° : amylène, hexylène, xylène, cumène, cymène, dioctène, etc. ; de l'aldéhyde isobutyrique, de l'aldéhyde valérique ; de

l'acide isobutyrique et de l'acide valérique ; mais les principaux constituants sont deux térébenthènes et de l'heptène :

	Points d'ébullition
Térébenthène ( $C^{10}H^{16}$ ) . . . . .	154-157
» ( $C^{10}H^{16}$ ) . . . . .	171-173
Heptène ( $C^7H^{12}$ ) . . . . .	103-105
(tétrahydrure de toluène)	

On recommande de faire la distillation de la colophane en présence d'une petite quantité de chaux, dans le but de donner de la fluidité aux huiles.

### Les huiles de résine

Les produits de la distillation qui passent après l'essence, et que l'on sépare généralement en 3 portions, constituent les huiles de résine. Elles ont des reflets jaunâtres, bleuâtres ou verdâtres d'où les noms suivants :

1. Huiles blondes ;

2. Huiles bleues ;

3. Huiles vertes.

On obtient aussi des huiles qu'on peut considérer comme *huiles noires*.

Les huiles blondes, qui passent au début de la distillation, constituent la majeure partie des huiles de résine (environ 70 à 75 pour 100). Assez peu colorées en jaune brun, leur densité est très voisine de 1 ; elles sont absolument incongelables. Comme elles contiennent toujours une quantité plus ou moins forte de colophane entraînée sans décomposition, elles ont l'inconvénient de se résinifier au contact de l'air, ce qui limite leur emploi, malgré leurs propriétés lubrifiantes très marquées. Les industriels qui en font usage pour le graissages des machines ne les emploient pas pures : ils font généralement un coupage avec une huile minérale à raison de 1/3 environ d'huile de résine.

Avec ces huiles blondes on fait par redistillation, les très belles qualités d'huile de résine.

L'épuration à l'aide de vapeur d'eau, qui entraîne l'acide acétique, est insuffisant pour obtenir les qualités pâles. Pour obtenir des produits épurés et clairs on fait la redistillation en présence de 6 pour 100 de chaux.

La fig. 4 représente l'appareil employé : l'huile à épurer se place dans un réservoir B et est chauffée par les vapeurs d'huile épurée. L'huile est amenée dans le récipient B par le conduit C. A l'aide du robi-



net *b* on remplit la chaudière en fonte A chauffée à feu nu.

L'huile épurée est condensée par le serpentin E et le serpentin D condense les gaz qui se dégagent du récipient B.

Les impuretés restent combinées à la chaux dans la chaudière A.

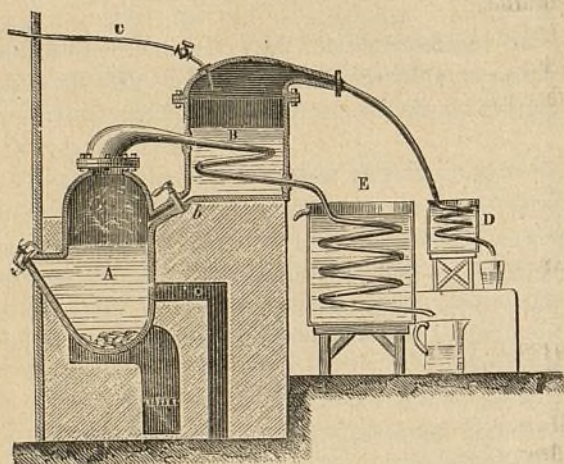


Fig. 4. — Appareil à épuration de l'huile de résine.

Signalons encore l'appareil Carde qui permet de séparer, en cours de fabrication, les huiles blondes des autres huiles. L'appareil se compose de 3 chaudières (fig. 5). La première A reçoit la colophane par le trou de charge *a* et comme elle est relativement peu chauffée la colophane y fond simplement.

Les deux chaudières de distillation B et C, munies chacune d'un réfrigérant spécial, communiquent

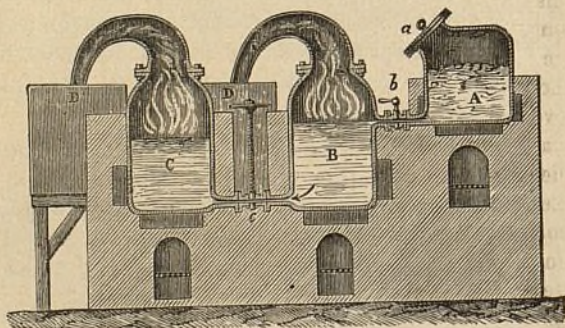


Fig. 5. — Appareil Carde pour la distillation de l'huile de résine.

entre elles, par la partie inférieure, à l'aide du tube C. Quand on fait couler, en marche, de la colophane

fondue par le tube *b*, les produits les plus lourds qui sont au fond de la chaudière B se trouvent chassés dans la chaudière C pendant que la chaudière B se remplit de colophane fraîche.

De sorte que, la chaudière B distille toujours des huiles blondes, tandis que la chaudière C distille toujours des huiles colorées.

Les belles huiles blondes de redistillation sont moins épaisses et plus limpides que les huiles blondes brutes.

Mais on trouve dans le commerce des huiles de résine tout à fait blanches. Généralement on les obtient par filtration et décoloration solaire, sous des lames de verre, des plus belles huiles blondes de redistillation.

Quelle que soit la blancheur de ces huiles de résine elles présentent très marqué le phénomène de dichroïsme : alors que par transparence l'huile paraît parfaitement blanche, la surface réfléchit de très belles nuances bleu indigo.

Les Anglais fabriquent pourtant des huiles de résine parfaitement blanches et ne présentant pas du tout le phénomène de dichroïsme.

Après les huiles blondes passent les huiles bleues : la fluorescence bleue qu'elles présentent est très marquée. Leur densité est également très voisine de 1.

Les huiles vertes, qui passent à la fin de la distillation, ont une fluorescence d'un beau vert : elles contiennent une proportion plus ou moins forte d'eau.

Dans chacune de ces 3 classes d'huile, l'industrie fait encore des subdivisions et le nombre de types d'huiles offertes commercialement est assez grand.

Quand la distillation est terminée il reste dans la chaudière un résidu charbonneux très dur que l'on ne peut enlever, avant de recommencer une nouvelle distillation, qu'à coups de pic ou de ciseau. Certains industriels préfèrent ne pas pousser la distillation aussi loin de façon à laisser dans la chaudière un résidu pâteux, que l'on enlève très facilement alors par vidange.

L'odeur des huiles de résine est forte et caractéristique. On a proposé de l'enlever par un traitement à la soude suivi d'un lavage à l'eau sulfurique. Mais, outre que le procédé est assez coûteux, il ne permet pas de faire disparaître complètement l'odeur.

Toutes les huiles de résine entrent en ébullition à une température dépassant 300°. L'acide sulfurique les sépare en 2 portions : l'une insoluble dans l'acide, l'autre soluble mais séparable par addition d'eau.



D'après M. A. Renard (1) les huiles de résine seraient ainsi composées :

Ditérébenthyle	$C^{20}H^{30}$ ..	80 pour 100
Ditérébenthylène	$C^{20}H^{28}$ ..	10 »
Didécène	$C^{20}H^{36}$ ..	10 »

Ces carbures ont les caractères suivants :

Ditérébenthyle...	Indice de réfraction	1.530
Ditérébenthylène.	$D_{12} = 0,9821$	
Didécène.....	$D_{12} = 0,9362$	

Nous avons déterminé les densités, les indices de réfraction (pour les huiles suffisamment peu colorées) et les chiffres d'absorption d'iode pour les principales huiles de résine que l'on rencontre dans le commerce.

Les densités suivantes ont été prises à la balance de Mohr :

Huile de résine XXX.....	$D_{13} = 0,970$
» D.....	$D_{13} = 0,977$
» BB.....	$D_{13} = 0,982$
» V.....	$D_{13} = 0,987$
» W.....	$D_{13} = 0,988$

Les indices de réfraction au réfractomètre de M. Fery.

Huile de résine D.....	1.539
» XXX.....	1.535

Pour les autres types d'huiles la coloration ne permet pas de faire une mesure de l'indice de réfraction.

Nous avons déterminé les chiffres d'absorption d'iode en employant la méthode que nous avons décrite à propos de l'analyse des huiles :

Huile de résine XXX.....	126
» D.....	102,8
» V.....	56,6
» W.....	77,8

L'huile de résine XXX est tout à fait blanche, le type D est peu coloré ; le type BB a des reflets bleus et les huiles V et W des reflets verts.

Comme on le voit, les huiles de résine les moins colorées sont celles dont la densité et l'indice de réfraction sont les plus faibles ; mais elles ont en revanche un chiffre d'iode beaucoup plus élevé que les huiles colorées. Il en est d'ailleurs exactement de même pour les essences brute et rectifiée de résine.

Les emplois des huiles de résine sont assez nombreux : les huiles pâles sont mélangées à toutes les huiles végétales, en exceptant toutefois les huiles comestibles. Les différents types servent à faire des

huiles de graissage, des graisses pour camions, wagons et grosses machines.

Enfin, nous avons eu déjà occasion de signaler leur emploi dans la fabrication des encres d'imprimerie communes.

Nous avons également dit qu'il est fort probable qu'un assez sérieuse quantité d'huile de résine blanche est ajoutée frauduleusement à l'essence de térébenthine.

Le bénéfice réalisé, même à faible dose, est assez sérieux puisque l'huile blanche de résine ne coûte guère que 30 francs les 100 kgs.

CH. COFFIGNIER.

## BREVETS D'INVENTION

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

309 188 — 20 mars 1901. — Mlle Auvray. — Procédé de préparation des parfums naturels.

Il s'agit d'un procédé, fondé sur la reconstitution, dans la fleur sèche, du parfum qu'elle répandait, pendant sa végétation, ou son état de fraîcheur.

Prenons, par exemple, la violette sèche, dont l'odeur, à l'état sec, est peut-être celle qui, de toutes les odeurs de fleurs, rappelle le moins le parfum de la plante vivante ou fraîche.

Dans une quantité d'eau égale à dix fois le poids des fleurs, on met à digérer et à fermenter des violettes sèches, après avoir additionné l'eau de substances capables d'empêcher toutes sortes de fermentations, à l'exception de celle qui est destinée à produire le parfum et qui provient des réactions autogènes qui s'exercent entre les substances constituantes de la plante elle-même. Comme corps susceptibles d'empêcher les fermentations parasites, on peut citer : les chlorures de sodium et de zinc, le sulfate de fer et le bichlorure de mercure.

Lorsque la préparation commence à exhaler une odeur de verdure fraîche, on retire les fleurs du bain et, après les avoir exprimées, on les entasse dans une série de récipients métalliques percés de nombreux trous.

Ces récipients sont ensuite placés dans un appareil composé de deux récipients superposés, affectant la forme d'un cylindre fermé à la base et au sommet par une calotte hémisphérique ; au centre de la calotte hémisphérique supérieure, il reçoit un tube qui se rend à une source d'air sous pression, qui peut être un ventilateur à ailettes, une pompe, un dispositif de trompe, enfin un propulseur d'air quelconque.

On introduit de l'alcool dans le récipient, puis on met en marche le propulseur d'air.

(1) *Moniteur Scientifique*, année 1888.



Le parfum, contenu dans les fleurs, est poussé par l'air qui lèche tous les récipients remplis de fleurs.

L'essence (ou parfum) constamment poussée contre la surface de l'alcool par le courant d'air descendant, se dissout au fur et à mesure dans cet alcool, tandis que l'excès d'air et les gaz de la fermentation des fleurs, entraînés par lui, s'échappent par un tube.

Pour éviter que cet échappement entraîne une petite quantité d'alcool et de parfum, un cylindre approprié est maintenu plein de glace, afin de condenser l'essence et les vapeurs d'alcool, qui traversent un serpentín d'où elles retombent en gouttelettes dans le récipient principal.

309 164 — 19 mars 1901. — Steinau. — Procédé de purification des solutions de zinc pour la fabrication de la lithopone.

La production du sulfure de zinc (*lithopone*) s'opère en mettant en présence une solution de sulfure de baryum ( $\text{BaS}$ ) et une solution de sulfate de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) ou un mélange de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) et d'une solution de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), ce qui détermine la précipitation du sulfure de zinc ( $\text{ZnS}$ ) et du sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ). Ce mélange forme la lithopone.

Pour obtenir un produit d'une couleur blanche, absolument pure, il faut éliminer du produit tous les sels, et particulièrement les sels de nickel et de cobalt.

On traite d'abord la solution de zinc avec de la poussière de zinc, ou avec de la poussière de zinc et de la poudre de fer exempte d'oxyde (*ferrum limatum pulverisatum*) mélangées en parties égales, ou encore avec de la poussière de zinc et des lames de fer exemptes d'oxyde, suspendues en même temps dans le bain, ou enfin avec de la poussière de zinc et d'autres métaux exerçant, dans la combinaison avec la poussière de zinc, une action équivalente à celle du fer. Ce traitement détermine une précipitation immédiate (au bout de quelques heures) du cuivre, du plomb, de l'arsenic, du cadmium, et neutralise l'acide libre qui peut être contenu dans la solution, tandis que l'ancien mode de traitement demandait plusieurs jours.

Pour éliminer les hydroxydes noir de cobalt et de nickel, on emploie, d'une manière générale, pour 3.000 kg. de sulfate de zinc en solution (à 30° B.), 2,5 à 3 litres environ d'une solution d'hypochlorite de soude (30 à 40° B.) et 1,5 à 2 litres d'une solution de soude caustique (20 à 25° B.). Une partie des sels de cobalt et de nickel se précipite.

Pour éliminer le reste, on ajoute à la solution, en proportions graduées, de la poussière de zinc ou un mélange, en parties égales, de poussière de zinc et de poudre de fer exempte d'oxyde ou encore de la poussière de zinc, en suspendant en même temps dans le bain des lames de fer exemptes d'oxyde. Ces agents provoquent un dégagement d'hydrogène très intense, ce qui détermine

une précipitation subite et complète du cobalt et du nickel. De plus, la solution est débarrassée de toute trace de chlore et c'est là un point d'une grande importance pour certaines sortes de lithopones.

Il importe aussi de récupérer le zinc contenu dans l'hydrate de zinc précipité dans le cours du procédé et de le transformer en sulfate ou en chlorure de zinc. Dans ce but, on peut utiliser des acides dilués qui ne dissolvent pas le cobalt et le nickel; l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique dilués conviennent tout particulièrement.

309 124 — 19 mars 1901. — Société Aktien Gesellschaft für Theer und Erdöl-Industrie. — Procédé pour la production d'hydrocarbures purs du goudron, notamment du fluorène et du phénanthrène et du diphenol et de ses homologues comme sous-produits.

Si l'on veut, par exemple, obtenir du fluorène, on procède de la manière suivante :

D'une fraction de l'huile de goudron qui a été préalablement purifiée (ayant un point d'ébullition entre 280 et 300°) et contient, à part le fluorène, des quantités assez considérables du corps qui fournit le diphenol, on fait fondre, dans un creuset en fonte muni d'un agitateur, qui remue continuellement la masse, une quantité de mille kilogrammes, additionnée de quantités correspondantes de potasse et, après avoir fait monter la température lentement, on chauffe la masse à 300° et au-dessus jusqu'à ce que la réaction soit terminée, ce que l'on peut déterminer par le prélèvement d'un échantillon. Il est à remarquer qu'à la fusion, en présence de la potasse, le fluorène forme également une combinaison avec le potassium; mais, traitée par l'eau, cette combinaison se sépare de nouveau en fluorène et en potasse.

On peut, par conséquent, utiliser de suite cette réaction pour obtenir une séparation du fluorène des corps accompagnants : l'acénaphthène et le phénanthrène, qui peuvent encore être en présence, par suite d'une insuffisance du fractionnement préalable; dans ce cas, on doit augmenter le dosage de la potasse, suivant la teneur du fluorène.

Si l'on veut procéder à cette opération, on décante d'abord de la fonte potassique les corps accompagnants qui surnagent; si, par suite d'une uniformité suffisante de la matière première, cette opération de séparation devient inutile, on verse la fonte toute entière dans de l'eau chaude et on sépare le gâteau d'hydrocarbure de la liqueur aqueuse. Du gâteau, on obtient le fluorène à l'état pur par une seule distillation, tandis que l'addition d'un acide à la liqueur fait obtenir du diphenol presque pur, que l'on peut obtenir, à l'état de pureté, par une nouvelle cristallisation avec de l'eau ou un autre dissolvant quelconque.

Quand on veut produire du phénanthrène pur, on pro-



cède de la même manière en dosant la quantité de potasse d'après la quantité des accompagnants en présence. Dans ce cas, on obtient dans la liqueur des homologues supérieurs du diphénol, ou l'oxyde du phénaph-tylène.

309 331 — 25 mars 1901. — **Paul Corbin.** — **Perfectionnements apportés à la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates.**

Voici les revendications de ce brevet :

I. — Dans la préparation des chlorates ou perchlorates par l'électrolyse des solutions de chlorures, de chlorates ou de mélanges de ceux-ci, le mode spécial d'emploi de l'acide chromique, comme auxiliaire, consistant à électrolyser ces solutions contenant constamment l'acide chromique dans la plus grande proportion possible, ou même entièrement à l'état de bichromate et non pas à l'état de chromate neutre ou de mélange des deux, dans lequel le chromate neutre dominerait, et cela dans le but spécial de :

1<sup>o</sup> Maintenir, d'une façon permanente, un rendement électrochimique très élevé, tout en se servant indéfiniment des mêmes solutions et des mêmes cathodes ;

2<sup>o</sup> Eviter toute destruction ou détérioration des cathodes.

II. — Le procédé spécial permettant de réaliser pratiquement cette condition et consistant à ajouter dans la liqueur, soit continuellement, soit par intervalles, au cours de l'électrolyse, soit en une fois, après l'électrolyse, une petite quantité d'un acide étendu, particulièrement de l'acide chlorhydrique dilué, qui ramène tout le chromate neutre existant à ce moment à l'état de bichromate, sans dégager néanmoins du chlore gazeux, qui serait gênant.

III. — L'application de ce mode spécial d'emploi de l'acide chromique à la fabrication des chlorates et perchlorates très solubles (spécialement de sodium) permettant d'obtenir, de premier jet, à chaque instant et indéfiniment, des cristaux de chlorate ou de perchlorate de sodium par simple refroidissement de la liqueur sortant de l'électrolyse, sans être obligé de concentrer ces liqueurs, et cela avec un rendement très élevé.

IV. — L'emploi spécial de l'acide chlorhydrique dilué :

1<sup>o</sup> Pour maintenir, pendant l'électrolyse, le degré chlorométrique très bas ;

2<sup>o</sup> Pour annuler très rapidement, sans autre opération et sans dégagement de chlore gazeux, le degré chlorométrique des liqueurs sortant de l'électrolyse, et cela dans le but de pouvoir manipuler ensuite ces liqueurs sans difficulté, qui restent non oxydantes, avant de les renvoyer à l'électrolyse, et de pouvoir employer des récipients ou canalisations en telle matière que l'on désire.

309 422 — 27 mars 1901. — **Sylvain Francoual.** — **Nouveaux appareils pour l'utilisation et la fabrication d'agglomérés de carbure de calcium.**

Après réduction du carbure de calcium en poussière, en granules ou en blocs, on l'imbibe d'une matière huileuse dans un réservoir quelconque. On le retire en l'égouttant et on l'introduit dans des moules. La pâte, chauffée au bain-marie et agitée à l'aide d'un malaxeur, est introduite dans un moule, soit par une conduite appropriée ou à l'aide d'un godet ; elle a besoin d'une pression vive pour se mélanger convenablement avec les molécules de carbure. Pour arriver à ce résultat, on place, sur la partie supérieure du moule, un bouchon à ressort destiné à presser graduellement le mélange, et recouvert d'un bouchon maintenu par des ergots. Une planche, pressée par un levier, oblige les collerettes à faire joint sur le couvercle.

Les moules étant chauffés dans une boîte, il s'agit de former un mélange homogène. Les bouchons à ressort contribuent à ce résultat ; mais, on peut faire aspiration dans l'intérieur de la boîte et, par conséquent, dans les moules. La pâte aspirée recouvre les granules de carbure et peut passer, s'il y a trop plein, par les petits trous pratiqués dans le fond des moules.

Cette opération s'effectue à l'aide d'un réservoir ou tonneau dans lequel on fait le vide à l'aide d'une pompe ; en ouvrant le robinet de la conduite, on établit l'aspiration au fur et à mesure des besoins et d'une façon régulière. Après cette opération, on retire les moules de la boîte et, une fois refroidis, on les ouvre pour en retirer des cartouches bien faites, que l'on recouvre ensuite d'une matière imperméable, par exemple de paraffine.

On peut réitérer cette manipulation et obtenir, avec un certain nombre de machines, une fabrication économique et suivie.

309 548 — 30 mars 1901. — **Société Viscose Syndicate Limited.** — **Traitement de la viscose pour en faire des produits utiles.**

Le cellulose-xanthate de sodium résiste à l'action de l'acide acétique, tandis que les sels alcalins, présents comme sous-produits, sont attaqués par cet acide, la soude étant convertie en acétate et libérant les acides avec lesquels elle se trouvait en combinaison. Il résulte de cette observation qu'on peut traiter la viscose avec de l'acide acétique ou autres acides de faible affinité, tels que l'acide lactique ou l'acide formique en excès, sans décomposer le composé de cellulose en solution. Si l'action de l'acide est accompagnée de celle d'un agent déshydratant neutre, tel que de l'eau salée ou de l'alcool en quantité suffisante, le composé de cellulose est précipité sous forme de sel de soude, de consistance dure, qui se sépare facilement de la liqueur-mère, lorsqu'il est pressé ou soumis à l'action de la force centrifuge. Pour une pu-



rification plus parfaite, on le lave avec de l'eau salée diluée ou, dans certains cas, avec de l'alcool dilué, avant de le presser. Le précipité peut être lavé pour enlever les sous-produits salins (*acétates*) et peut être ensuite redissous dans l'eau pour former une solution incolore et inodore.

Ce produit est le sel de soude hydraté de l'acide cellulose-xanthique. Cette viscosité, relativement pure, peut servir à des usages divers pour lesquels la viscosité brute ne convient pas, comme par exemple pour le couchage et l'encollage du papier de qualité supérieure, pour l'encollage de la chaîne des tissus et pour apprêter les tissus.

Si l'acidification est opérée dans un récipient fermé, on peut récupérer des composés volatils de soufre. Le bain d'eau salée, duquel le composé a été précipité, contient de l'acétate de sodium. En ajoutant de l'acide chlorhydrique, cet acétate se décompose, et l'acide acétique, mis en liberté, peut servir pour l'opération suivante.

Dans sa forme pure, le composé donne une réaction neutre, la soude qu'il contient étant unie à un acide de grande affinité, comme on le constate par sa résistance à l'action, non seulement de l'acide acétique, mais également à celle d'acides de plus grande affinité. On peut ainsi ajouter en excès à la viscosité des acides aromatiques : de l'acide salicylique par exemple, sans décomposer le composé de cellulose. Le même procédé s'applique à la viscosité de potasse.

Cette résistance générale du cellulose-xanthate alcalin aux acides plus faibles permet l'emploi de la viscosité dans les cas où elle était inapplicable, en raison de la présence des sous-produits, principalement des carbonates et des sulfocarbonates alcalins. Ainsi, sans séparer et redissoudre le composé pur, on peut employer, pour des usages industriels variés, la solution du produit de réaction acide préparée à l'aide d'une viscosité brute, en ajoutant seulement un acide de faible affinité.

309 584 — 2 avril 1904. — Société en actions « **Pro-méthée** ». — **Nouvel explosif.**

Le nouvel explosif inoffensif « Douar » est formé de deux composants, savoir : un mélange pulvérulent et un mélange liquide, qui peuvent être fabriqués à part dans des usines, puis transportés et conservés en magasin, sans aucun danger d'explosion, tandis que l'imbibition du composé pulvérulent avec le composé liquide (laquelle imbibition donne seule au mélange des propriétés explosives) se fait sur les lieux de travail, environ quinze minutes avant l'emploi de l'explosif.

Cet explosif « Douar » est formé de deux composants, savoir :

1° Un mélange pulvérulent ainsi formé :

Chlorate de potasse ( $\text{KClO}_3$ ) de.....	70 à 80 0/0
Permanganate de potasse ( $\text{KMnO}_4$ ) de..	30 à 20 »
2° Un mélange liquide ainsi formé :	
Nitrobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{AzO}_2$ ) de.....	80 à 60 »
Essence de térébenthine ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) de...	20 à 40 »

Pour augmenter les propriétés explosives, on additionne le composant pulvérulent sec de bichromate de potasse ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) dans des proportions variant de 2 à 10 0/0; mais, cette addition présente un inconvénient en tant qu'à l'humectation du composant sec par le composant liquide, la température augmente et peut s'élever à 150°.

La composition peut se faire dans les proportions suivantes :

#### *Composant sec.*

Chlorate de potasse ( $\text{KClO}_3$ ) de....	70 à 70 0/0
Permanganate de potasse ( $\text{KMnO}_4$ ) de..	28 à 20 »
Bichromate de potasse ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) de...	2 à 10 »

#### *Composant liquide.*

Nitrobenzol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{AzO}_2$ ) de.....	70 à 80 0/0
Essence de térébenthine ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) de...	30 à 20 »

Le composant sec de l'explosif ne s'enflamme pas au contact des corps enflammés et ne fait pas explosion ni au choc, ni aux coups de marteau.

Le second composant liquide brûle, avec une flamme rouge et fuligineuse, sans explosion; on peut facilement l'éteindre à l'aide d'eau ou de sable.

Les deux composants réunis s'enflamment au contact de corps enflammés et brûlent en produisant une flamme vive, mais sans faire explosion.

Quand on veut préparer l'explosif, on place des cartouches sèches debout dans des cuvettes en fer-blanc, de hauteur convenable, et on les arrose d'une quantité de composant liquide, qui correspond au poids des cartouches.

Au bout de 5 à 10 minutes, les cartouches se sont imbibées de liquide et sont prêtes pour l'explosion.

Ces cartouches possèdent des creux moulés dans la masse pour recevoir soit des capsules ou amorces fulminantes, ou une mèche Bickford. L'explosion a lieu par les procédés d'allumage connus, ou par l'électricité.

309 380 — 26 mars 1900. — Société anonyme « **Force.** »  
**Procédé de conservation du beurre et des graisses animales.**

On mélange au beurre ou aux graisses animales de la gomme arabique en poudre, en morceaux ou en solution.

Le rôle de la gomme est d'absorber, par sa solubilisation, une grande partie du liquide (eau ou lait) que contient la matière traitée et, comme la gomme arabique et ses solutions concentrées ne sont pas fermentescibles, les matières grasses auxquelles elle est mélangée se trou-



vent dans un milieu défavorable au développement des microbes.

Pour le traitement du beurre, par exemple, on obtient de bons résultats en y mélangeant de 50 à 100 grammes de gomme arabique en poudre et éventuellement, de 20 à 50 g. environ de sel de cuisine par kilogramme de beurre.

On mélange maintenant le tout jusqu'à ce que la gomme arabique soit dissoute, puis on emballe dans les récipients habituels et, lorsque ceux-ci sont pleins, on saupoudre la surface du beurre d'une légère couche de gomme arabique en poudre, avant de mettre le couvercle en place.

Il est facile d'éliminer au besoin la gomme arabique, au moment de la mise en consommation, par des lavages à l'eau.

On agit de même pour le traitement des graisses et de la margarine contenant du beurre et l'on supprime l'emploi du sel lorsque l'assaisonnement n'est pas nécessaire.

La quantité de gomme arabique à employer dépend de la durée de concentration que l'on veut obtenir et de la température à laquelle les produits seront soumis pendant leur conservation; cette quantité peut varier dans la proportion de 5 à 20 0/0 en poids de la matière traitée.

295 238 — 5 mars 1901. — Société Verein Chemischer Fabriken in Mannheim. — Certificat d'addition au brevet pris, le 13 décembre 1899, conjointement avec M. Chemin, pour un procédé de fabrication de l'anhydride sulfurique.

243 315 — 11 mars 1901. — Société Farbenfabriken vorm. Fred. Bayer et Co. — Certificat d'addition au brevet pris, le 3 décembre 1894, pour procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'antraquinone.

297 367 — 7 mars 1901. — Société anonyme des produits Fred. Bayer et Co. — Certificat d'addition au brevet pris, le 19 février 1900, pour un procédé de production de nouvelles matières colorantes azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants.

303 524 — 11 mars 1901. — Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — Certificat d'addition au brevet pris, le 5 septembre 1900, pour procédé pour la production d'un colorant bleu pour coton.

308 976 — 14 mars 1901. — Société Fabrik Explosionsucherer Gefässe G. m. b. H. — Appareil pour prévenir les explosions dans les récipients remplis de liquides inflammables.

309 009 — 19 mars 1901. — Denis. — Appareil à force centrifuge continu, destiné à enlever une grande proportion de l'eau contenue dans les cossettes de betteraves tombées des diffuseurs ou dans d'autres matières, par exemple, l'extraction du jus de raisins.

309 056 — 6 mars 1901. — Greiner. — Dispositif pour

chaudières à cuire dans le vide, en vue de l'introduction des jus.

309 083 — 16 mars 1901. — Kessler. — Procédé de diffusion.

306 190 — 9 mars 1901. — Druelle et Gandrille. — Certificat d'addition au brevet pris, le 12 décembre 1900, pour filtres-presses à cadres pleins et creux pour la formation de tourteaux de sucre sans mélasses et leur refonte avec des jus de deuxième carbonatation.

308 982 — 12 mars 1901. — Jacquemin. — Procédé de préparation et mode d'emploi de levures basses, fermentant à haute température.

309 075 — 16 mars 1901. — Durafort. — Perfectionnements au mode de fermeture des récipients à gaz liquéfiés.

308 986 — 15 mars 1901. — Rouart. — Appareils de traitement des vins et autres liquides par le froid.

248 338 — 9 mars 1901. — Barbet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 22 juin 1895, pour perfectionnements aux appareils à distiller et à rectifier.

308 875 — 11 mars 1901. — Simon. — Système d'outils à raboter et à découper les courroies ou lanières.

308 933 — 13 mars 1901. — Société Lafrique, Pinton et Cie. — Machines à éjarrer les fourrures.

308 941 — 13 mars 1901. — Mauborgne. — Nouveau brillant pour les cuirs.

309 117 — 18 mars 1901. — Müller. — Distillation fractionnée par l'emploi de contacts aussi grands que possible et par réduction de la condensation.

309 180 — 20 mars 1901. — Pullon. — Filtre perfectionné applicable au traitement des eaux d'égout, à la réduction de minerais et à d'autres procédés analogues.

309 202 — 20 mars 1901. — Duchemin. — Filtre-turbine, extracteur continu de liquides.

309 236 — 23 mars 1901. — Cabidos et Abram. — Fabrication de l'amidon, son emploi et son usage.

309 276 — 22 mai 1901. — Spitteler. — Procédé permettant d'extraire facilement du lait non caillé la caséine plastique.

309 291 — 23 mars 1901. — Uhland. — Appareil servant à l'extraction continue de l'amidon des produits amidonneux et à la séparation continue simultanée de l'amidon et du jus avec l'eau d'extraction.

309 104 — 18 mars 1901. — Société Aktien-Gesellschaft für Anilin Fabrikation. — Procédé de production de colorants bleus de la série du diphenyl-naphtylméthane.

309 322 — 23 mars 1901. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour la fabrication de matières colorantes soufrées noires teignant directement le coton.

309 266 — 22 mars 1901. — Erfurt. — Procédé et appareil de coction de liquides bouillonnants, notamment de savons résineux.

309 242 — 23 mars 1901. — Happe-Caille. — Procédé



destiné à empêcher l'explosion des huiles et essences de pétrole et tous autres hydrocarbures employés au chauffage et à l'éclairage.

309 087 — 18 mars 1901. — Barbet. — Perfectionnements dans l'extraction des jus de betteraves par presses continues.

309 254 — 21 mars 1901. — Mahot. — Appareil tamiseur-mélangeur automatique de sucre après turbinage et pouvant s'employer pour tout produit granulé ou en poudre ayant une homogénéité parfaite.

309 292 — 23 mars 1901. — Blachier et Rouillon. — Procédé de revivification du noir animal.

295 906 — 22 mars 1901. — Naudet. — Certificat d'addition au brevet pris, le 5 janvier 1900, pour procédé de diffusion par circulation forcée, avec ou sans chauffage extérieur à la batterie.

309 127 — 19 mars 1901. — Leroy fils. — Perfectionnements aux appareils à distiller et à rectifier.

296 750 — 18 mars 1901. — Certificat d'addition au brevet pris, le 1<sup>er</sup> février 1900, pour perfectionnements aux appareils de rectification continue des alcools.

309 097 — 18 mars 1901. — Kellogg. — Composition végétale alimentaire.

309 134 — 19 mars 1901. — Barré. — Procédé de conservation des embryons de froment.

309 277 — 22 mars 1901. — Jablin-Gonnet. — Nouveau procédé de conservation du lait et autres substances alimentaires.

227 398 — 23 mars 1901. — Société A. de Marcillac. — Certificat d'addition au brevet pris, le 24 janvier 1893, par la Société A. de Marcillac et J. H. Grein, et dont ladite Société de Marcillac est cessionnaire, pour perfectionnements à la fabrication de la matière dite lactite.

300 284 — 20 mars 1901. — Drou et Vitté. — Certificat d'addition au brevet pris, le 17 mai 1900, pour une machine servant à brûler automatiquement les cossettes de chicorée au moyen de l'hélice et à les rendre en grains de toutes formes et de toutes grosseurs par emploi de la scie-râpe qui y est adjointe.

309 332 — 3 avril 1901. — Koppers. — Procédé pour la diminution des liquides d'évacuation nuisibles dans le travail de l'eau résiduelle du gaz.

309 540 — 30 mars 1901. — Société Thibault et Olive. — Procédé et appareil d'épuisement pour fabrication des produits extraits des matières végétales ou animales.

309 503 — 29 mars 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production d'un colorant bleu de la série de l'anthracène.

309 573 — 1<sup>er</sup> avril 1901. — Société Badische Anilin und Soda Fabrik. — Production de colorants rouges, tirant sur mordants.

303 524 — 28 mars 1901. — Manufacture lyonnaise de

matières colorantes. — Certificat d'addition au brevet pris, le 5 septembre 1900, pour procédé pour la production d'un colorant bleu pour coton.

309 407 — 26 mars 1901. — Curtis, Smith, Metcalfe, Pearcy et Hargreaves. — Perfectionnements aux explosifs.

309 568 — 1<sup>er</sup> avril 1901. — Desaulles. — Appareil sucoeur-séparateur du sucre et de l'égout dans les masses cuites ou dans tout produit cristallisé quelconque pour séparer les cristaux de l'eau-mère.

309 424 — 27 mars 1901. — Schutzenberger. — Nouveau mode de conservation de la levure.

309 496 — 29 mars 1901. — Weisenfeld. — Procédé et appareil pour faire commencer, dans la cuve mouilloire déjà, la germination des céréales à malter.

309 511 — 29 mars 1901. — Flament. — Cuve-matière ascenseur pour la fabrication de la bière.

309 455 — 28 mars 1901. — Société Besnard. — Perfectionnements aux alambics à distillation périodique.

309 483 — 1<sup>er</sup> avril 1901. — Société J. Joya. — Application aux appareils ambulants d'un dispositif permettant de distiller soit les vins, soit les marcs ou tous autres produits alcoolisés, en produisant des alcools bon goût, de 83° à 92°, sans repasse.

309 337 — 25 mars 1901. — Von Bülher et Bernstein. — Procédé pour conserver le beurre et pour améliorer les qualités des autres graisses alimentaires.

309 310 — 25 mars 1901. — Kullak. — Agent de conservation et procédé pour sa fabrication.

309 461 — 28 mars 1901. — Mészáros. — Procédé et appareil pour la conservation des corps organiques et respectivement pour en empêcher la putréfaction.

## 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. BARNEOUD & C<sup>ie</sup>.



# 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-Vincent, 17.

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

**Alouer, 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 canaux (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 cave à eau.

Calorimètre de 40 m<sup>3</sup>.

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.

Un **négociant, résidant en Extrême-Orient**, désirerait mettre 500 mille francs dans une affaire de fabrication de bière, de société avec industriel ayant la pratique de cette industrie, et pouvant apporter complément du capital requis. Débouchés certains, bénéfices assurés. — Ecrire au *Bureau du Journal*.

## DEMANDES

Un **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 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

J. M., (Isère). — Vous trouverez les modes de dosage de l'aldéhyde formique dans :

*Moniteur Scientifique* : n° 675, mars 1898, p. 210.

» » n° 680, août 1898, p. 580.

» » n° 690, juin 1899, p. 440.

» » n° 704, août 1900, p. 539.

ou vous adresser directement à M. Trillat, 3, rue Franklin où M. de la Roque, 75, rue de Rome.

H. Cuenod, s'adresser pour la licence à :

Chemische Fabrik Rhenania, à Aix-la-Chapelle.

Pour la construction à :

C. Striebeck, Maschinenfabrik, à Aix-la-Chapelle.

Vous avons écrit directement.

## AVIS

### CONVENTION INTERNATIONALE DES ACÉTYLÉNISTES

Sur l'initiative du bureau de l'Union française des Acétylénistes, une convention internationale sera tenue les 21 et 22 octobre prochain à l'hôtel de la société des Ingénieurs Civils. Cette convention, dont le président d'honneur est M. le général Sébert, membre de l'Institut, et le président, M. Pichon, de la chambre syndicale de l'Acétylène, s'occupera des questions générales à l'ordre du jour. Un banquet, auquel M. le ministre du Commerce assistera probablement, clôturera la réunion.

On souscrit au Secrétaire général, 21, rue Darmaillé.

## BIBLIOGRAPHIE

**Researches on cellulose.** — 1895-1900, by CROSS et BEVAN.

Ce volume, qui vient de paraître en anglais, fait suite à l'ouvrage des mêmes auteurs sur la *Cellulose* paru en anglais en 1895 et dont nous avons analysé la traduction française dans la *Revue de Chimie Industrielle*, numéro de mars (p. 84).

La première partie analyse les diverses méthodes proposées pour l'isolement et l'essai des celluloses ainsi que l'action des alcalis et les tentatives faites en vue d'élaborer une méthode type.

La deuxième partie est consacrée à rapprocher les recherches faites en vue d'établir la constitution de la cellulose.

La troisième partie est consacrée à l'examen des dérivés synthétiques de la cellulose tels les sulfocarbonates, les acétates, les nitrates, les benzoates.

Le quatrième chapitre est le résumé des doctrines théoriques sur la constitution moléculaire probable de la cellulose et de ses dérivés et qui font présumer suivant les auteurs un groupement moléculaire spécial.

Des chapitres spéciaux sont consacrés aux lingocelluloses et au groupe pectique, suivis d'une revue des applications industrielles. En dehors des propres recherches des auteurs, le volume constitue un véritable répertoire des travaux publiés sur le sujet, avec référence du périodique, en laissant à chaque référence son caractère propre, sans conclusion personnelle.

Cette indication des sources, avec renvois précis et un style infiniment plus intelligible que celui de la traduction française de l'édition de 1895, rend la lecture plus aisée et l'ouvrage sera certainement consulté avec intérêt par les chimistes que ce sujet préoccupe, car ils trouveront réunies des données fort disséminées.

L'ouvrage est à lire, car il suggère de nouveaux aperçus sur l'avenir du groupe cellulosique.

N. Ch.





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

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

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

- Fascicules parus à ce jour
- 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 — Broggrite. — 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 : Eponge — 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.
  - 29 : Pain. — Pétrole. — 21 figures.
  - 30 : Pétrole. — Pommade.

### 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 de 75 fr. payé 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.