

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Produits Chimiques. — Couleurs. — Teinture. — Métallurgie. — Distillerie. —
Pyrotechnie. — Engrais. — Combustibles. — Electro-Chimie.



HEMEROTECA
MUNICIPAL
MADRID

N° 153

TOME XIII

SEPTEMBRE 1902

LE LITHOPONE

Cette couleur blanche a fait son apparition sur le marché en 1874. A cette époque, elle était fabriquée par Thomas Griffith et C^{ie} et portait le nom de *couleur sanitaire* ou *blanc anglais*. On trouve une description succincte du procédé employé pour sa fabrication dans le manuel Roret (1).

On peut dire que, pendant plus de 20 ans, le blanc sanitaire n'eut pour ainsi dire pas d'applications industrielles et que la céruse et le blanc de zinc restèrent les deux couleurs blanches uniquement employées.

M. Guignet, dans l'ouvrage qu'il a fait paraître en 1888 dans l'*encyclopédie chimique* (2), ne signale même pas cette couleur.

M. Halphen (3), à une époque où le blanc sanitaire est devenu le *blanc sulfite* ou *sulfide*, reproduit les renseignements que l'on trouve dans le manuel Roret.

Connu encore sous le nom de *blanc de Charlton*, le blanc sanitaire porte généralement aujourd'hui le nom de lithopone.

Depuis quelques années les importations ont accru dans une proportion formidable. Il nous a été impos-

sible de nous renseigner officiellement sur leur importance, même au Ministère du Commerce ; mais, d'après les renseignements qui nous ont été fournis par divers agents à Paris de maisons allemandes, on peut fixer approximativement le montant annuel des importations à 20 ou 30.000 tonnes. Une seule maison française, très ancienne, et connue pour son mouvement d'affaires, prétend en écouler 15 tonnes par jour.

On peut donc être certain qu'il y a une énorme consommation de lithopone et, devant une industrie aussi importante, il est étrange de constater qu'aucune usine française ne fabrique encore ce produit à l'heure actuelle. Nous savons que des tentatives ont été faites, mais nous sommes persuadé qu'elles n'ont pas été continuées et que la fabrication industrielle n'a pas été montée.

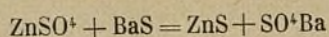
FABRICATION. — Le lithopone s'obtient en précipitant une solution d'un sel de zinc par une solution de sulfure de baryum. On passe au filtre-pressé et on chauffe les gâteaux en vases clos, à une température qu'il ne semble pas nécessaire d'obtenir très élevée, nous dirons pourquoi plus loin. Pourtant, dans les ouvrages cités plus haut, on donne comme indispensable de porter au rouge blanc. On projette la masse chaude sortant des fours dans l'eau froide, on lave, passe au filtre-pressé, dessèche et broie.

(1) *Fabricant de couleurs*, tome I, page 236. Année 1884.

(2) *Fabrication des couleurs*.

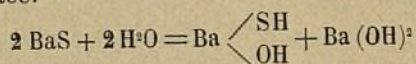
(3) *Couleurs et vernis*, page 64. Année 1895.

On a donné, comme réaction chimique de cette fabrication, la formule suivante (1) :



Comme on trouve toujours, à côté du sulfure de zinc, des quantités plus ou moins fortes d'oxyde de zinc, l'auteur de l'article attribue son origine à l'oxydation du sulfure de zinc.

Cette théorie de la fabrication n'est certainement pas juste. En effet, le sulfure de baryum BaS, mis en contact avec l'eau, donne naissance à un sulfure hydraté, que l'on peut considérer comme un oxysulfhydrate, pendant qu'il se forme de la baryte hydratée.

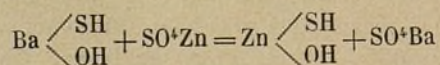


Cette hydratation, admise par beaucoup d'auteurs, est contestée par d'autres, non pas au point de vue de la formation d'un sulfure hydraté, mais à celui de la formation d'hydrate de baryte selon la quantité indiquée ci-dessus. Mais on peut admettre que le sulfure BaS, traité par l'eau, donne, *en solution*, un oxysulfhydrate et une proportion plus ou moins grande d'hydrate de baryte.

Les fabricants de lithopone préparent eux-mêmes leur sulfure de baryum, en réduisant le sulfate de baryte naturel par le charbon. Cette réduction se fait facilement, et c'est là néanmoins que réside une des difficultés industrielles à vaincre. Il faut, en effet, obtenir un rendement très élevé en BaS pour produire économiquement le lithopone.

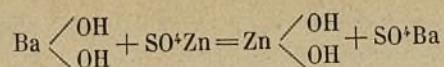
Le sulfate de zinc se prépare aisément, en traitant les rognures ou déchets de zinc par de l'acide sulfurique renfermant un peu d'acide nitrique. Il est essentiel d'avoir une solution de sulfate de zinc ne contenant pas de métaux étrangers, en particulier du fer et du plomb. L'action du chlore, suivie d'une précipitation par un léger excès d'oxyde de zinc, permet de se débarrasser facilement du fer et du cuivre quand on a reconnu la présence de ces métaux (2).

Ayant admis la présence d'un oxysulfhydrate de baryum et d'hydrate de baryte dans la liqueur fournie par la dissolution du sulfure de baryum, cette liqueur ajoutée à une solution de sulfate de zinc, donnera lieu aux deux réactions suivantes :



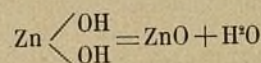
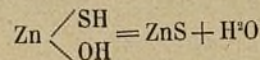
(1) *Revue des produits chimiques*, 15 janvier 1901.

(2) Méthode Leclair et Barruel.



Et le précipité obtenu dans cette première phase de la fabrication se composera donc d'oxysulfhydrate de zinc, d'hydrate d'oxyde de zinc (en faible proportion) et de sulfate de baryte. Nous estimons que c'est ainsi qu'il faut expliquer la présence de petites quantités d'oxyde de zinc que l'on trouve dans les lithopones.

Le précipité ainsi obtenu ne constitue donc pas du lithopone. La calcination qui suit a pour but de transformer l'oxysulfhydrate de zinc en sulfure, et l'hydrate d'oxyde en oxyde :



Après cette calcination, on a donc bien un mélange de sulfate de baryte, de sulfure de zinc et d'oxyde de zinc. On sait, en effet, que les oxysulfhydrates métalliques perdent leur eau par simple dessiccation en donnant naissance aux sulfures correspondants; ce qui permet de supposer qu'une température élevée n'est pas nécessaire.

Pourtant, cette calcination à température élevée est reconnue nécessaire par tous les praticiens et beaucoup prétendent même que c'est elle qui donne au produit final la plus grande partie de ses qualités comme couleur. C'est ainsi qu'ils attribuent à cette calcination bien conduite le pouvoir couvrant et la siccativité.

L'expérience que nous citons ci-dessous nous paraît confirmer pleinement cette manière de voir. Le produit dont nous parlons, et qui n'a pas subi de calcination, à un pouvoir couvrant très faible, étant donné surtout sa teneur assez élevée en sulfure de zinc. Broyé à l'huile ils nous a donné une pâte qui, détrempe à l'essence, nous a fourni une peinture mettant plusieurs jours à sécher. Tandis que dans les mêmes conditions, les lithopones commerciaux nous ont donné des peintures couvrant bien et séchant en 24 heures. Il convient d'ajouter pourtant que les proportions d'huile nécessaire au broyage étaient fort différentes (15 à 20 0/0 pour les lithopones commerciaux, 37 0/0 pour le produit examiné) ce qui certainement influe beaucoup sur la siccativité de la peinture.

A l'appui de la théorie que nous venons de donner, nous fournissons des résultats analytiques que

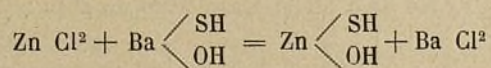
nous avons obtenus sur un lithopone qui nous a été remis par un industriel ayant cherché à utiliser le produit de double décomposition (1), sans calcination ultérieure. On pourra voir que le séchage n'est pas suffisant pour décomposer complètement l'oxysulfhydrate de zinc et que, en admettant la présence de ce composé, on arrive à un meilleur résultat analytique

	1 ^o	2 ^o	3 ^o
	Zn total considéré en	Zn en ZnO et ZnS	Zn soluble dans acide acétique faible considéré en
	ZnS		Zn $\begin{cases} \text{SH} \\ \text{OH} \end{cases}$
Eau.....	»	2,88	2,88
Extrait aqueux...	»	0,48	0,48
Sulfure de zinc...	28,43	26,70	26,70
Oxysulfhydrate de zinc.....	»	»	2,36
Oxyde de zinc....		1,66	»
Sulfate de baryte.	67,40	67,40	67,40
	<u>95,83</u>	<u>99,02</u>	<u>99,72</u>

Nous donnons plus loin la méthode analytique que nous employons,

La constitution théorique ZnS , SO^*Ba , permet d'indiquer, comme produit le plus riche, celui contenant 29,40 0/0 de sulfure de zinc. En pratique, on vend des lithopones beaucoup plus riches; généralement les produits inférieurs tiennent 15 à 16 0/0 et les plus riches 40 à 42 0/0 de ZnS . On offre aussi des lithopones à 50 0/0, et même à des teneurs plus fortes encore. Au-dessus de cette richesse la vente se fait à l'unité (2).

L'emploi du chlorure de zinc permet d'obtenir une richesse quelconque:



Une quantité donnée de sulfate de soude permettra de précipiter le poids voulu de sulfate de baryte.

PROPRIÉTÉS. — Cette couleur blanche est tout à fait remarquable, et il n'est pas étonnant de voir le développement qu'elle a pris. Son pouvoir couvrant, pour les qualités courantes, est égal à celui de la céruse, et comme son inocuité est complète, elle a de suite un avantage marqué sur le blanc de plomb.

(1) C'est bien le produit de double décomposition puisque sec, il donne en Zn total, considéré en ZnS , 29,30 0/0 et que la théorie indique 29,40 0/0.

(2) L'unité de ZnS est généralement cotée 0 fr. 95.

Le broyage à l'huile est facile et les lithopones bien fabriqués absorbent une faible quantité d'huile pendant l'opération du broyage.

Le lithopone ne noircit pas comme la céruse sous l'influence des émanations sulfureuses et, à pouvoir couvrant égal, il est moins cher que la céruse.

D'un prix infiniment moindre que le blanc de zinc, il donne comme celui-ci une pâte huileuse bien brillante et bien blanche, avec un pouvoir couvrant de beaucoup supérieur.

Nous signalerons en passant que nous avons eu entre les mains un blanc broyé à l'huile vendu comme céruse, qui n'était autre chose que du lithopone.

Voici quelques renseignements pratiques sur ce broyage à l'huile des lithopones.

Lithopones cachet jaune à 15/16 0/0 de ZnS

	E	A	G
Analyse:	$\text{ZnS} = 15,48$ $\text{ZnO} = 1,75$	$\text{ZnS} = 11,98$ $\text{ZnO} = 0,50$	$\text{ZnS} = 14,13$ $\text{ZnO} = 0,80$
Lithopone....	1 k.	1 k.	1 k.
Huile de pavot.	0 k. 150	0 k. 170	0 k. 150

Ces types prennent donc de 15 à 17 0/0 d'huile; la pâte obtenue est bien grasse; on pourrait faire un broyage plus serré. La même observation s'applique aux types suivants.

Lithopones cachet bleu à 22/23 0/0 de ZnS .

	A	G	E
Analyse:	$\text{ZnS} = 23,35$ $\text{ZnO} = 1,17$	$\text{ZnS} = 21,66$ $\text{ZnO} = 1$	
Lithopone....	1 k.	1 k.	1 k.
Huile de pavot.	0 k. 175	1 k. 150	0 k. 125
Absorption d'huile	12,5 à 17,5 0/0.		

Lithopones cachet rouge à 29/30 0/0 de ZnS .

	A	G	E
Analyse:	$\text{ZnS} = 27,55$ $\text{ZnO} = 1,90$	$\text{ZnS} = 28,68$ $\text{ZnO} = 1,46$	$\text{ZnS} = 28,10$ $\text{ZnO} = 1,79$
Lithopone....	1 k.	1 k.	1 k.
Huile de pavot	0 k. 175	0 k. 150	0 k. 150
Absorption d'huile	15 à 17,5 0/0.		

Lithopones cachet vert à 33/34 0/0 de ZnS .

	A	G	E
Analyse:	$\text{ZnS} = 32,01$ $\text{ZnO} = 1,98$	$\text{ZnS} = 36,40$ $\text{ZnO} = 0,59$	
Lithopone....	1 k.	1 k.	1 k.
Huile de pavot.	0 k. 225	0 k. 125	0 k. 150

Absorption d'huile 12.5 à 22.5 0/0.

Ces types proviennent de différents fabricants. On trouvera plus loin, sous les mêmes lettres, l'analyse complète du plus grand nombre.

On voit que l'absorption d'huile varie dans des proportions assez grandes. Toutes choses égales d'ailleurs, c'est cette considération qui devra guider l'acheteur, lequel aura tout intérêt à prendre le produit qui absorbera le moins d'huile.

Il ne faut pas oublier, en effet, que l'huile de lin ou de pavot (cette dernière donne au broyage un produit plus blanc, ce qui fait qu'on l'emploie seule ou en coupage avec l'huile de lin) a une valeur marchande, aux cours actuels, qui représente plus que le double de celle des lithopones les plus riches dans les qualités courantes.

Le lithopone est livré en poudre aussi impalpable que le blanc de zinc, ce qui facilite beaucoup l'opération du broyage.

Toutes ces considérations sont intéressantes à retenir et expliquent en partie les bas prix auxquels on arrive.

ANALYSE. — Ainsi que nous avons eu déjà occasion de le dire, les lithopones se vendent d'après leur teneur en sulfure de zinc. Il est donc important de pouvoir déterminer exactement ce facteur.

M. le Dr P. Drawe (1), ayant fait remarquer que les contestations survenues entre acheteurs et vendeur provenaient de ce qu'on admettait le zinc total à l'état de sulfure, a recommandé de faire 2 dosages de zinc, le second après traitement à l'acide acétique étendu.

Là n'est pas la véritable cause des écarts de dosage. Nous avons repris cette question et dans un mémoire présenté à la Société Chimique (2), nous avons montré qu'il était nécessaire de doser l'humidité et le soluble à l'eau, et de ne faire le dosage du zinc que sur les produits lavés, car beaucoup de lithopones contiennent des sels de zinc solubles (chlorure ou sulfate) qui précipitent par le carbonate de soude avec le sulfure transformé en chlorure et donnent un chiffre trop élevé.

Voici comment nous opérons :

1° *Humidité*, sur 5 gr. à l'étuve à 110, dans une capsule en platine.

2° *Extrait aqueux*, en épuisant les 5 gr. qui ont servi au dosage de l'humidité par l'eau tiède jusqu'au moment où le liquide filtré ne précipite plus par le nitrate d'argent et par le chlorure de baryum.

(1) *Moniteur Quesneville*. Avril 1902.

(2) *Bulletin de la Société chimique*. Août 1902. « *Sur l'analyse du lithopone*, tome XVII, p. 829. »

3° *Zinc à l'état de sulfure*, en attaquant 1 gr. 5 de lithopone, préalablement traité pendant 1/2 heure par 100 cc. d'acide acétique à 10/0 et lavé, par 10 cc. d'acide chlorhydrique, au bain-marie, en présence de quelques grains de chlorate de potasse. On étend d'eau chaude, ajoute 2 à 3 cc. d'acide sulfurique, filtre et reçoit le liquide clair dans une capsule en porcelaine de 500 cc. On lave jusqu'au moment où les eaux ne sont plus acides. Le zinc est précipité par le carbonate de soude, à l'ébullition. En opérant lentement il n'y a pas à craindre de projections. On calcine pour faire la pesée du précipité à l'état d'oxyde de zinc, et on transforme par le calcul en sulfure.

4° *Zinc à l'état d'oxyde*, en dosant le zinc comme il vient d'être dit, mais sur un lithopone ne contenant plus d'extrait aqueux. La différence entre les 2 dosages donne le zinc à l'état d'oxyde que le traitement à l'acide acétique avait éliminé.

5° *Sulfate de baryte*, en incinérant et pesant le résidu d'une des 2 attaques. Le dosage en double est recommandable. Nous le pratiquons toujours.

L'extrait suivant de notre mémoire fixera le lecteur sur la composition des différents lithopones.

« Je résume dans les tableaux suivants les résultats de mes analyses. Dans la colonne 1 j'indique les résultats obtenus en dosant simplement le zinc sur le produit brut et en l'admettant entièrement à l'état de sulfure. Dans la colonne 2 se trouvent les résultats obtenus en dosant le zinc à l'état de sulfure et d'oxyde par la méthode de Drawe (1) sur le produit lavé, jusqu'au moment où les eaux ne donnent plus rien au nitrate d'argent et au chlorure de baryum. Je détermine en plus l'humidité et l'extrait aqueux.

« Les lettres correspondent à des lithopones provenant de fabricants différents.

Types à 15/16 0/0 de sulfure de zinc

	A		B		C	
	1	2	1	2	1	2
Humidité....	—	0.70	—	0.22	—	0.48
Extrait						
aqueux		3.34		0.42		3.52
Oxyde de zinc.		0.50		0.46		0.80
Sulfure						
de zinc	15.02	11.98	16.55	15.65	16.93	14.13
Sulfate						
de baryte....	83.46	83.46	83.15	83.15	80.93	80.93
	98.48	99.98	99.70	99.90	97.86	99.86
Extrait (HCl..	nettement		rien		très nettement	
aqueux/SO ⁴ H ²	très »		peu		peu	

(1) Méthode décrite plus haut.

	D		E	
	1	2	1	2
Humidité		0.96		0.18
Extrait aqueux		5.14		0.12
Oxyde de zinc		0.66		1.75
Sulfure de zinc	17.41	14.70	17.90	15.18
Sulfate de baryte...	78.38	78.38	82.40	82.40
	97.86	99.84	100.30	99.63
Extrait (HCl)	rien		rien	
aqueux (SO ⁴ H ²)	très nettement		traces	

Types à 20/22 0/0 de sulfure de zinc

	B		C	
	1	2	1	2
Humidité		0.26		0.06
Extrait aqueux		0.38		0.24
Oxyde de zinc		0.48		1
Sulfure de zinc	23.55	22.76	23.08	21.66
Sulfate de baryte...	75.85	75.85	76.80	76.80
	99.40	99.73	99.88	99.76
Extrait (HCl)	très peu		peu	
aqueux (SO ⁴ H ²)	très peu		traces	

Types à 29/30 0/0 de sulfure de zinc

	A		D		E	
	1	2	1	2	1	2
Humidité		0.32		0.14		0.34
Extrait aqueux		0.24		0.08		0.26
Oxyde de zinc		1.90		0.80		1.79
Sulfure de zinc	29.69	27.55	30.01	28.91	30.26	28.10
Sulfate de baryte....	70.07	70.07	69.68	69.68	69.53	69.53
	99.76	100.08	99.69	99.61	99.79	100.02
Extrait (HCl) ..	traces		traces		peu	
aqueux (SO ⁴ H ²)	traces		rien		traces	

Type 33/34 0/0 de sulfure de zinc

	B	
	1	2
Humidité		0.52
Extrait aqueux		0.76
Oxyde de zinc		2.68
Sulfure de zinc	31.46	28.55
Sulfate de baryte..	67.63	67.63
	99.09	100.14
Extrait aqueux (HCl)	peu	
(SO ⁴ H ²)	très peu	

« Des résultats que je viens de donner, il me paraît donc résulter qu'il est nécessaire de doser l'oxyde de zinc, puisqu'il peut varier de 0,46 à 2,68 0/0 (1), mais qu'il convient également de doser

(1) J'ai même trouvé des chiffres plus élevés.

l'humidité et surtout l'extrait aqueux, variant de 0,08 à 5,14 0/0. Enfin, il faut doser le zinc sur le lithopone débarrassé de son extrait aqueux, pour ne pas compter à l'état de ZnS du zinc existant sous forme de sels solubles n'ayant aucune valeur comme couleur.

« Tout ceci explique pourquoi la douane française, qui dose uniquement le sulfate de baryte, et considère tout le reste comme sulfure de zinc, est souvent en désaccord avec les expéditeurs allemands. Si l'analyse porte sur un produit riche en extrait aqueux contenant des sels de zinc, l'écart peut atteindre 3 0/0 entre la teneur réelle en ZnS et celle déterminée par la douane française.

« J'ajouterai que, si beaucoup d'échantillons m'ont donné des résultats très acceptables par la méthode que j'emploie, d'autres, au contraire, m'ont donné des résultats anormaux. J'ignore encore s'il faut attribuer le fait à des erreurs d'analyse, mais je me propose de reprendre les quelques analyses auxquelles je fais allusion ».

Reprenant cette question des analyses anormales, nous avons pu les expliquer par le même raisonnement que celui que nous avons fourni plus haut, relativement au lithopone non calciné.

CONCLUSION. — Le lithopone paraît donc présenter des qualités de premier ordre. Nous avons en ce moment une série d'expériences en cours pour nous permettre de nous rendre compte de sa solidité à l'extérieur, comparativement à la céruse et au blanc de zinc. C'est un point sur lequel nous ne pouvons porter aucun jugement quant à présent. Il est bien certain que les fabricants de lithopone annoncent une grande solidité que contestent tout naturellement les fabricants de céruse.

Un point sur lequel nous sommes fixé est la siccativité des peintures préparées au lithopone. De ce côté le lithopone a une infériorité marquée. La siccativité des peintures au lithopone est très faible. Nous donnons ci-dessous la composition de peintures préparées, toutes au même corps, avec des lithopones de fabrications différentes. Les lettres sont les mêmes que celles que nous avons données aux analyses. Le lecteur trouvera donc la composition exacte des lithopones qui ont servi à nos expériences.

Types à 15/16 0/0 de sulfure de zinc

	A	G	E
Lithopone broyé	100	100	100
Essence de térébenthine...	12	12	12
Siccatif liquide pâle	10	10	10

Types à 22/23 0/0 de sulfure de zinc

	A	G	E
Lithopone broyé.....	100	100	100
Essence.....	12	13	14
Siccatif liquide pâle.....	10	10	10

Types à 30 0/0 de sulfure de zinc

	A	C	E
Lithopone broyé.....	100	100	100
Essence.....	12	12	14
Siccatif liquide pâle.....	10	10	10

Types à 34 0/0 de sulfure de zinc

	A	C	E
Lithopone broyé.....	100	100	100
Essence de térébenthine....	12	12	14
Siccatif liquide pâle.....	10	10	10

La céruse et le blanc de zinc, détrempés dans les mêmes conditions, demandent :

	Céruse	Blanc de zinc
Couleur broyée.....	100	100
Essence de térébenthine....	14	16
Siccatif liquide pâle....	10	10

Ces peintures, employées sur un même fond, sèchent, dans le cas de la céruse et du blanc de zinc, en 10 heures. Dans le cas des lithopones, il faut compter 24 heures. Même après ce laps de temps, la couche n'est pas encore bien dure. Il y a donc une différence considérable. Si l'on diminue la proportion de siccatif, la différence s'accroît encore. C'est ainsi que nous avons fait la même série d'expérience, avec 3 de siccatif liquide, au lieu de 10. La céruse et le blanc de zinc séchaient alors en 12 heures environ, tandis que les lithopones demandaient plus de 35 heures.

Tous sèchent à peu près dans le même temps, quelle que soit leur richesse en sulfure de zinc.

Le pouvoir couvrant, un peu faible pour les types à 15 0/0, devient suffisant, dès que l'on atteint 22 0/. Il est tout à fait comparable à celui de la céruse pour les types à 30 et 34 0/0.

En résumé, si cette couleur blanche résiste bien aux intempéries, elle possède une foule de qualités précieuses, mais elle a certainement le défaut d'être très peu siccatrice.

Il ne faudrait pourtant pas exagérer l'importance de ce défaut. Il est facile de réduire le temps demandé pour un séchage complet, en employant au

broyage un mélange d'huile de lin et d'huile de pavot. L'huile de lin donnerait une couleur plus siccatrice, mais une pâte moins blanche.

CH. COFFIGNIER.

Fabrication industrielle de l'huile d'acétone en vue de la dénaturation de l'alcool

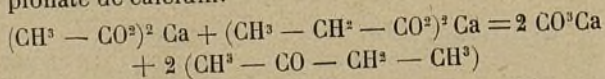
Par M. P. BAECHLIN, licencié ès-sciences,

La distillation sèche de l'acétate de calcium fournit de l'acétone et une petite quantité de ses homologues supérieurs. Ceux-ci, désignés sous le nom d'huile d'acétone forment les résidus de la rectification de l'acétone brute. On a reconnu depuis longtemps qu'ils constituent un excellent dénaturant de l'alcool et le gouvernement suisse les utilise à cet usage depuis 1895. Leur rareté relative a seule empêché leur emploi en France ; en effet, l'acétone brute contient, outre une certaine proportion d'acides, plus de 95 0/0 d'acétone pure ; celle-ci n'est guère utilisée que par l'industrie des explosifs ; sa production est donc très limitée.

M. Buisine, professeur de chimie industrielle à l'université de Lille, a découvert et étudié industriellement un autre mode de fabrication de l'huile d'acétone qui pourra en fournir amplement toute la quantité nécessaire.

La publication récente de ses travaux offre un intérêt considérable en ce moment où les pouvoirs publics s'efforcent de développer l'emploi de l'alcool dénaturé : le procédé actuel de dénaturation par le méthylène présente de nombreux inconvénients, officiellement reconnus et qui peuvent dans une certaine mesure être un obstacle à l'extension de la consommation.

De tous les corps dont le mélange constitue l'huile d'acétone, le plus convenable à la dénaturation est la méthyléthylcétone dont le point d'ébullition (81°) est le plus rapproché de celui de l'alcool. On peut l'obtenir par la méthode générale de préparation des cétones en calcinant un mélange d'acétate et de propionate de calcium.



Or M. Buisine a montré, il y a longtemps déjà, que l'eau de dessuintage des laines contient une assez grande quantité de sels organiques de potasse dont les deux tiers environ sont constitués d'acétate et de propionate. Il lui a donc semblé possible de modi-

tier le traitement de ces eaux de façon à en utiliser, outre la potasse, les acides gras qu'elles renferment. Théoriquement, l'opération est très simple : après fermentation, on acidifie les eaux par l'acide sulfurique et on les distille dans un courant de vapeur ; les acides volatils entraînés sont condensés, saturés par la chaux tandis que le sulfate de potasse resté dans la chaudière est envoyé aux bacs de cristallisation. Les sels de calcium obtenus sont desséchés et leur calcination fournit l'huile d'acétone.

Cette fabrication peut-elle être réalisée économiquement ? Actuellement les eaux de dessuintage ne sont traitées qu'en vue d'en extraire la potasse qu'elles contiennent ; à cet effet, on les évapore et on calcine le résidu au four Porion. On obtient ainsi le carbonate de potasse ; l'opération est très simple et peu coûteuse. Si l'on veut extraire les acides gras par la méthode préconisée par M. Buisine, le traitement est plus compliqué et fournit du sulfate de potasse dont le prix est moins élevé que celui du carbonate ; on peut donc craindre que l'huile d'acétone ait un prix de revient assez fort. Il n'en est heureusement rien, car il est possible d'extraire des eaux dessuintage, outre l'huile d'acétone et le sulfate de potasse toute une série de produits accessibles :

1° Une distillation de ces eaux aussitôt après fermentation fournit de l'ammoniaque mêlée d'ammoniaques composées ; le sulfate d'ammoniaque impur obtenu par condensation des vapeurs dans l'acide sulfurique est utilisable en agriculture.

2° Après la distillation de l'ammoniaque, on sépare au filtre presse un tourteau constitué de matières grasses composées surtout d'acide oléique et d'acide caprique.

3° L'eau mère pâteuse de cristallisation du sulfate de potasse contient un tiers du sulfate total et des matières organiques riches en azote ; elles peuvent donc servir à la fabrication des engrais composés.

On voit qu'aucun des produits contenus dans les eaux de dessuintage n'est perdu ; le traitement doit donc en être rémunérateur. Pour s'en assurer, M. Buisine, après des essais semi-industriels destinés à fixer le type des appareils définitifs, établit une installation industrielle susceptible de fonctionner dès l'instant où l'huile d'acétone serait adoptée comme dénaturant de l'alcool.

Les premiers essais, déjà fort importants puisqu'ils comprenaient le traitement de 100 litres d'eau de dessuintage par jour, montrèrent qu'il faudrait vain-

cre par un choix judicieux des appareils les difficultés suivantes :

1° Pendant la concentration, alors que l'ammoniaque distille, il se produit une mousse abondante qui empêche l'emploi des chaudières ordinaires.

2° Pendant la distillation des acides, le sulfate de potasse cristallise et produit des incrustations qui obligent à des nettoyages fréquents.

3° Les sels de calcium obtenus forment, par l'évaporation de leur solution, une masse pâteuse très difficile à dessécher.

Au cours de l'étude rapide que nous allons faire de l'installation industrielle, nous verrons comment il a été remédié à tous ces inconvénients.

L'eau de suint, après 6 jours de fermentation est envoyée à l'appareil de concentration où elle sera en même temps débarrassée de l'ammoniaque qu'elle contient. L'appareil employé est celui de MM. Wache et Locoge. « Il se compose d'un tube de 70 millimètres de diamètre, de 10 mètres de hauteur placé verticalement et chauffé extérieurement par circulation de vapeur. Ce tube plonge à sa partie inférieure dans un bac contenant l'eau de dessuintage à concentrer et est en communication à sa partie supérieure avec une pièce en forme de toupie désignée sous le nom de séparateur, portant à sa partie inférieure un tube qui descend dans le bac. Par sa partie supérieure, l'appareil est en communication avec un absorbeur à acide sulfurique, un condenseur à eau et enfin une pompe à vide. » L'eau qui monte dans le premier tube s'échauffe et s'évapore en partie en perdant de l'ammoniaque ; la mousse qui se produit se brise dans le séparateur et le liquide ainsi formé retourne au bac par le deuxième tube. Cet appareil permet d'évaporer un mètre cube par jour, ce qui correspond à une production de sept kilogs environ de sulfate d'ammoniaque.

L'eau ainsi concentrée est refroidie à l'aide d'un réfrigérant pulvériseur Turnbull, puis acidifiée par une quantité calculée d'acide sulfurique ; les bacs d'acidification doivent être très larges et de grande capacité à cause de la mousse abondante qui se forme par dégagement d'acide carbonique. Les matières grasses sont séparées par passage au filtre-pressé et le liquide est envoyé à l'appareil d'évaporation des acides volatils. Cette opération s'effectue, comme la concentration dans un appareil de MM. Wache et Locoge qui doit être construit en cuivre pour éviter l'attaque par l'eau acide. Le sulfate de potasse qui cristallise en petits cristaux dans le tube chauffé est entraîné avec la mousse et, par le deuxième tube

redescend dans le bac avec le liquide condensé. Il se dépose sans s'agglomérer et peut être facilement enlevé.

Les vapeurs acides qui se dégagent passent dans un absorbeur à lait de chaux. Celui-ci est un cylindre en cuivre où le lait de chaux tombe en pluie sur une succession de cônes étagés dont les bases sont découpées en dents de scie de façon à étaler le liquide et à multiplier les points de contact avec les vapeurs acides arrivant à la partie inférieure. Des cônes disposés avec leur grande base tournée vers la partie supérieure réunissent le liquide pour lui permettre de s'étaler de nouveau en retombant sur la seconde série de cônes.

Une plaque perforée est disposée à la partie supérieure pour éviter les entraînements de mousse ».

La solution des sels de calcium est ainsi concentrée à l'état de sirop, la dessiccation s'achève dans un appareil spécial imaginé par M. Huillard : une toile métallique sans fin roulant sur une série de rouleaux s'imprègne de la solution en traversant le bac qui la contient, traverse une étuve où les gouttelettes retenues par chaque maille se dessèchent ; au sortir de l'étuve, les pellicules solides sont détachées de la toile à l'aide de brosses fixes.

La calcination des sels de calcium et la condensation de l'huile d'acétone n'offrent rien de particulier ; elles s'effectuent dans des appareils identiques à ceux qui servent à la fabrication de l'acétone par l'acétate de calcium ; la température nécessaire à la réaction est toutefois un peu plus élevée ; il faut pour obtenir un bon rendement porter rapidement la matière à cette température.

Dans ces conditions, un mètre cube d'eau de suint fournit 7 litres d'huile d'acétone : 75 p. 0/0 de cette huile distille entre 70° et 90° et 4 à 8 0/0 seulement au-dessus de 110°. Ces résultats suffisent à prouver son efficacité pour la dénaturation de l'alcool.

M. Buisine propose de produire par distillation fractionnée plusieurs classes de dénaturants qui seraient employés d'après l'usage auquel on destinerait l'alcool. Dans certains cas, il peut en effet être avantageux d'obtenir, par addition de méthyléthylcétone pure, un alcool incolore n'ayant pas d'odeur désagréable tout en possédant une saveur très âcre.

L'huile d'acétone peut donc à présent, comme paraissent l'avoir désiré, il y a quelques années, les membres de la Commission de dénaturation, se substituer au méthylène. Elle peut être produite en quantité suffisante et son prix de revient n'est certainement pas très élevé. M. Buisine n'a pas voulu

le fixer exactement ; le cours des produits accessoires varie beaucoup et les frais de main-d'œuvre n'ont pas pu être évalués dans le cours des expériences. Néanmoins, les résultats obtenus montrent que la fabrication de l'huile d'acétone de l'eau du suint est pratique et susceptible d'être entreprise dès le moment où ce dénaturant serait officiellement adopté. Souhaitons que ce soit le plus tôt possible.

P. BAECHLIN.

LES MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

Pendant de nombreuses années, l'industrie des matières colorantes nouvelles est demeurée empirique. Elle comprenait simplement une série de procédés pour l'extraction des principes colorants et de recettes de teinture à l'aide desquelles on pouvait obtenir, soit par l'intervention de certains réactifs, soit au moyen de mélanges les variations de nuances en rapport avec les besoins.

L'étude de la garance suivie de la synthèse de l'alizarine, fut le premier progrès réalisé dans la substitution des colorants artificiels aux produits naturels.

Les remarquables travaux ayant pour objet la synthèse de l'indigotine ont abouti à la fabrication industrielle de cette matière colorante, établissant ainsi une concurrence sérieuse entre le produit naturel et le produit artificiel.

Mais ce n'est pas tout. La découverte d'un grand nombre de matières colorantes dérivées du goudron de houille a permis de remplacer, avantageusement dans bien des cas, les matières colorantes naturelles par des colorants artificiels de nature différente mais équivalents au point de vue tinctorial. Parmi celles qui sont encore en usage nous signalerons principalement : le campêche, le cachou, les colorants jaunes, et enfin l'indigo qui se défend encore honorablement.

D'autres matières (bois rouge, curcuma, rocou, etc...) sont l'objet d'applications restreintes et souvent d'un caractère un peu spécial. Enfin quelques-unes, comme la cochenille, la garance trouvent un débouché dans l'industrie des laques.

Quoi qu'il en soit, les matières colorantes naturelles ont été, dans ces dernières années, le sujet de travaux importants ayant pour but d'élucider la constitution des principes colorants et de réaliser leur synthèse.

Si le problème n'a pas été complètement résolu,

les résultats obtenus présentent suffisamment d'intérêt pour que nous pensions devoir en donner une idée.

On examinera successivement les matières colorantes rouges, les matières colorantes bleues et les matières colorantes jaunes en terminant par des matières colorantes diverses parmi lesquelles, le cachou.

I. Matières colorantes rouges

Dans ce groupe prennent place, outre la garance, le bois rouge ou bois du Brésil, le bois de Santal, le carthame, la cochenille, la lac-dye ou laque, l'orcanette et l'orseille.

Nous ne parlerons pas de la garance car chacun sait que les principes colorants qu'elle renferme dérivent de l'anthraquinone. L'histoire de ces corps est devenue classique. Par contre, la *santaline* $C^{16}H^{14}O^6$, principe colorant du bois de Santal (*Pterocarpus santalinus*) et la *carthamine* $C^{14}H^{16}O^7$, extraite des pétales desséchés du carthame, saffor ou faux safran (*carthamus tinctorius*) sont des matières de constitution encore inconnue.

En ce qui concerne l'orseille rappelons que les lichens renferment un nombre considérable de substances dont l'étude n'est pas près d'être achevée. La plante, quelle que soit l'espèce, doit son activité à la présence d'acides complexes dont le dédoublement fournit l'*orcine*. Cette substance n'est pas une matière colorante mais se transforme sous l'influence de l'ammoniaque en *orcéine*, douée du pouvoir colorant. La formule de l'orcéine $C^{14}H^{17}AzO^6$ proposée par Laurent et Gerhardt (1) doit être rejetée d'après les travaux de Liebermann (2) qui conclut à un mélange de deux principes colorants de formule $C^{14}H^{13}AzO^4$ et $C^{14}H^{12}Az^2O^3$.

D'après Zulkowski et Peters on aurait un mélange plus complexe comprenant :

1° Orcéine rouge $C^{28}H^{24}Az^2O^7$. Soluble en rouge dans l'alcool ;

2° Orcéine jaune $C^{21}H^{19}AzO^5$. Soluble en jaune dans l'alcool ;

3° Un corps amorphe analogue à l'acide lithmique et insoluble dans l'alcool.

La racine d'*orcanette* (*Achusa tinctoria*) renferme un colorant rouge, l'alcannine, $C^{15}H^{14}O^8$ qui n'a pas encore été obtenue cristallisée et qui paraît être une dihydroxyméthyl β anthraquinone.

En effet, distillée avec de la poudre de zinc, elle donne du méthylantracène (1) et traitée par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, elle fournit un dérivé diacétylé (2). L'alcannine rentre donc dans le groupe des colorants dérivés de l'anthraquinone.

D'après Miller et Rohde (3) le *carmin de cochenille* serait un hydrate de dioxyméthylnaphtoquinone, mais cette constitution, encore bien hypothétique, demande à être confirmée par de nouvelles recherches.

On désigne sous le nom de bois rouge ou de bois du Brésil, plusieurs espèces de bois tinctoriaux du genre *Coesalpinia*.

La meilleure espèce est le bois de Fernambouc (Brésil). Le bois de Sapan (Japon), les bois de Lima, de Nicaragua, de Sainte-Marthe, de Brésillet ont moins de valeur.

La *Brésiline* $C^{16}H^{14}O^5$ et son produit d'oxydation la *brésiléine* $C^{16}H^{12}O^5$ forment les deux principes colorants de ces bois.

La brésiline $C^{16}H^{14}O^5$ cristallise de l'alcool aqueux avec une molécule ou une molécule et demie d'eau, suivant la concentration. Chauffés les cristaux deviennent anhydres vers 125-130°. La Brésiline renferme vraisemblablement quatre groupes OH. Elle est en effet susceptible de donner des dérivés acétylés et méthylés. On a décrit un dérivé triacétylé et un dérivé tétracétylé ainsi que les éthers di, tri et tétraméthyliques.

Les halogènes peuvent donner lieu, à froid, à des phénomènes de substitution, qui se compliquent de phénomènes d'oxydation quand on opère à chaud. C'est ainsi que l'action de brome à chaud conduit à des dérivés bromés de la brésiline.

On a également préparé des corps tels que le dérivé monoacétylé de la brésiline triméthylrique, le dérivé diacétylé de l'éther diméthylrique, la monobromo-brésiline tétracétylée, etc.

Parmi les produits provenant de la réduction de la brésiline, il n'y a guère que le *brésinol* $C^{16}H^{14}O^4$ qui soit bien défini. Quant aux produits d'oxydation, ils sont mal connus, si l'on excepte la brésiléine $C^{16}H^{12}O^5$ et ses dérivés qui se produisent sous l'influence d'oxydants faibles (iode, acide nitreux, acide nitrique étendu) tandis que des réactifs plus énergiques donnent de la *brésilone* de la *déhydrobrésiline*, enfin des produits d'oxydation du type $C^9H^6O^4$.

La brésiléine peut, sous l'influence des acides,

(1) *Ann. de Ch. et Ph.* (3) 24-315.

(2) *Ber. Deut. Chem. Ges.*, VII, 248, VIII, 1649.

(1) Liebermann et Römer. *Ber.*, XX, 2428.

(2) Carnelutti et Nasini. *Ber.*, XIII, 1514.

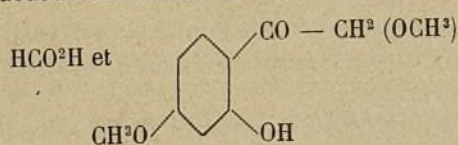
(3) Miller et Rohde. *Ber.*, XXVI, 2647.

donner des produits intéressants. Ainsi avec SO^4H^2 on a du sulfate d'isobrésiline. $\text{SO}^4 \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4 \end{smallmatrix}$ et un sulfate basique $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^5 + 2 (\text{SO}^4.\text{H}.\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4)$.

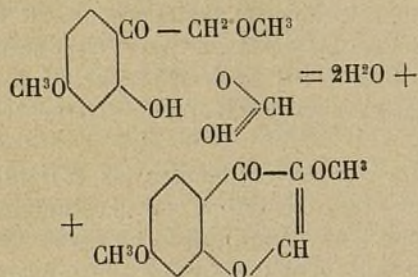
En tubes scellés, à 100° avec des hydracides, on obtient des combinaisons analogues, par exemple $\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O}^4\text{Cl}$. Ces composés mettent en évidence l'existence d'un groupe OH différent des autres.

Quant au composé $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^4$ traité par l'alcoolate de sodium, il réagit très nettement en donnant de l'acide formique et de l'éther diméthylque du fisétol produits qu'on obtient généralement dans la décomposition des dérivés du groupe de la flavone. Cette réaction, du plus haut intérêt, permet de discuter la constitution de la brésiline.

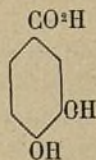
Ce dédoublement fournissant :



Il en résulte que pour l'éther diméthylque du composé $\text{C}^9\text{H}^6\text{O}^4$ la composition :

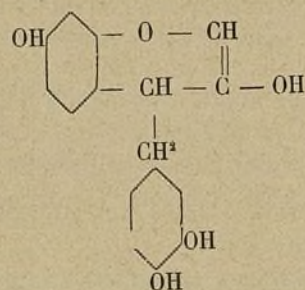


La brésiline doit donc renfermer ce groupement et c'est cette partie de la molécule qui, sous l'influence de la potasse fondante fournit de la résorcine et des acides acétiques, formique, oxalique. Mais Herziga montré qu'avec la soude on obtenait de l'acide protocatéchique qui proviendrait du restant de la molécule dont la forme serait :



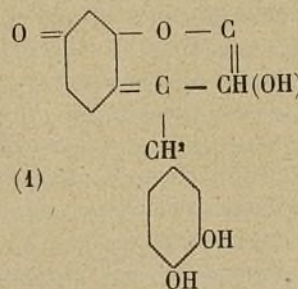
La soudure d'après Kostanecki et Fenerstein (1) se ferait de façon à donner pour la brésiline la formule :

(1) *D. ch. Ges.* XXIII, 1024.

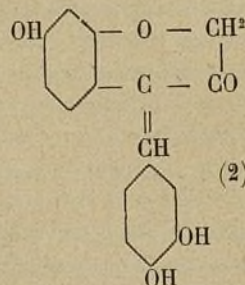


Le passage à la brésiline se faisant par oxydation, il y aurait élimination de H^2 et création d'une double liaison, à laquelle serait dû le pouvoir colorant.

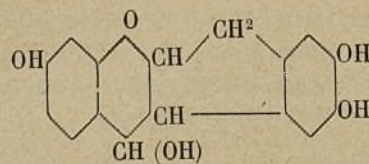
Des deux formules possibles :



et



La première de forme oxyquinonique doit être rejetée, les oxyquinones ne donnant pas de dérivés acétylés. Dans la seconde, le pouvoir colorant serait dû au groupe $\text{CO} - \text{C} = \text{CH}$ qui cependant fournit généralement des orangés. Néanmoins, cette formule explique assez bien les faits, sauf la formation d'acide métahémipinique. Cette dernière considération a conduit Perkin (1) à admettre, pour la brésiline, une formule différente



(1) Perkin et Gilbody, *Proc. Chem. Soc.*, 1899, T. I, p. 750.

qui se trouve en contradiction avec certains faits expérimentaux. Dans une note plus récente (1) Herzig critique les formules précédentes et conclut en disant que l'histoire de la brésiline n'est pas assez avancée pour qu'on puisse lui trouver une formule de constitution répondant à toutes ses réactions.

Emploi des matières colorantes rouges.

De moins en moins employée la brésiline, sous forme d'extrait ou de décoction de bois rouge, teint la laine et le coton sur mordants.

Elle donne sur alumine un rouge analogue au rouge d'alizarine mais moins beau et moins solide, sur étain un rouge plus vif et sur laine mordancée au bichromate un beau brun.

Un bain de teinture au bois de santal rapé donne un beau rouge brun sur laine chromée. L'extrait alcoolique sert à colorer des vernis et c'est d'ailleurs actuellement le principal débouché de cette matière.

Le carthame qui donne un beau rouge sur soie, n'est plus guère utilisée qu'en parfumerie pour les fards (rouge végétal) et pour falsifier le véritable safran.

L'orcanette sert presque exclusivement pour colorer des huiles, des pommades, des vernis. Employée en en teinture pour obtenir des rouges écarlates la cochenille a été en grande partie remplacée par des rouges artificiels. Elle est demeurée cependant le meilleur colorant des eaux dentifrices et rend encore des services dans la fabrication des laques. Faisons remarquer en passant que les nuances obtenues avec la lack-dye sont plus solides à la lumière et aux alcalis que celles fournies par la cochenille.

Encore très en faveur, surtout sur laine, l'orseille se fixe sur ce tissu et sur soie, en bain neutre et même légèrement alcalin.

La faculté qu'elle possède de teindre dans les conditions les plus différentes en égalisant bien, permet de la nuancer avec des colorants quelconques.

C'est sans doute à cette propriété que l'orseille doit d'être encore très employée quoique les teintes obtenues manquent de solidité à la lumière.

(A suivre).

E. TASSILLY,
Docteur ès sciences.

(2) Herzig, *Monat. f. chem.* XX, 461-467.

LE FORMOL

Le formol, formaldehyde, ou la formaline comme on l'appelle encore n'est autre chose qu'une solution plus ou moins concentrée d'aldéhyde formique (ordinairement 40 0/0). L'emploi de ce corps s'est beaucoup répandu dans ces dernières années. En Allemagne notamment, plus de 400.000 k. sont employés annuellement en tannerie sur une production totale de 400.000 k. dont la plus grande partie est, comme on le sait, utilisée par les fabriques de couleurs d'aniline, l'industrie du papier et la désinfection.

Devant la consommation croissante du produit, la « Conceria » (1) vient de publier un article sur le dosage de la formaldehyde ; spécialement écrit pour les tanneurs, il intéressera cependant la plupart de nos lecteurs.

Comme cela se présente d'ordinaire avec les produits nouveaux introduits dans la tannerie, on a dès le début exagéré les mérites du formol. Son emploi est surtout indiqué dans le durcissement du cuir de semelle, mais il faut se garder de le considérer comme un agent de gonflement : il peut fixer ce dernier obtenu par les acides, mais ne peut le provoquer, à moins qu'il ne soit mélangé de fortes quantités d'acides. Le bain fixatif se fait à raison de 2 0/00 ; on le renforce bien entendu au fur et à mesure qu'il s'épuise. Les peaux obtenues au degré voulu de gonflement, soit par l'usage des jus aigres, soit par l'emploi des acides, sont plongées dans le bain de formol pendant un ou deux jours suivant leur épaisseur ou leur poids.

Le formol agit sur les tissus épidermiques à la façon des fixatifs employés en anatomie de bichromate de potasse, l'acide osmique, etc., c'est-à-dire qu'il rend les tissus rigides et les met à l'abri, jusqu'à un certain point des agents qui peuvent les altérer. C'est ainsi notamment que la peau ayant subi l'action de la formaldehyde est beaucoup moins sensible aux jus tanniques concentrés et se prête par conséquent mieux aux procédés de tannage rapide.

Il est de la plus grande utilité pour le tanneur de pouvoir contrôler non seulement la valeur chimique du produit à l'achat, mais aussi l'épuisement des bains de formol employés, afin de les tenir toujours à la concentration voulue.

De nombreuses méthodes ont été proposées jusqu'à

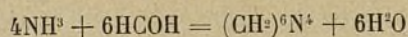
(1) La Conceria. Revista tecnico-commerciale per l'industria delle pelli ed affini. Directeur : Ettore Andreis, Turin. N. 192, 1902.

présent pour la détermination quantitative de la formaldehyde. Dans la présente note, la plupart de ces méthodes seront passées en revue ; ce sera d'ailleurs le meilleur moyen de donner une idée des propriétés et de la façon de se comporter de la formaldehyde.

La méthode la plus ancienne qu'on ait cherché à appliquer au dosage de la formaldehyde est celle de Tollens (1), modifiée par Löw, basée sur la propriété que possèdent les aldéhydes de réduire la solution ammoniacale de nitrate d'argent, en mettant l'argent métallique en liberté. Les résultats obtenus par ce procédé sont en général peu satisfaisants à cause de la combinaison partielle de la formaldehyde avec l'ammoniaque de la solution, l'hexaméthylènetétramine ainsi formée ne possédant plus le pouvoir réducteur de la matière première.

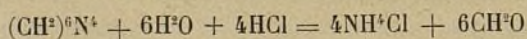
La propriété que possède la formaldehyde de se combiner avec l'ammoniaque et qui constitue, comme nous venons de le voir, un des principaux inconvénients de la méthode de Tollens, a été, au contraire, mise à profit par Legler (2) qui en a fait le point de départ d'une nouvelle méthode de dosage de la formaldehyde elle-même.

La réaction qui se produit entre ces deux substances peut se résumer par l'équation :



Pour appliquer cette méthode, on traite 5 gr. de formol ou de solution de formaldehyde par 50 cc. de solution normale d'ammoniaque ; on laisse digérer, pendant une heure, le mélange sur bain-marie très légèrement chauffé. Puis on y verse 50 cc. d'acide chlorhydrique normal dont on détermine l'excès par une solution acidimétrique, la solution normale d'ammoniaque par exemple.

Malheureusement, comme l'a fait observer Peska, les acides libres qui retransforment l'hexaméthylènetétramine en aldehyde formique pendant qu'ils se combinent eux-mêmes avec l'ammoniaque qui entrait dans sa formation.

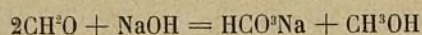


Toutefois cette réaction ne se produit qu'à la longue et la méthode donne tout de même des résultats assez satisfaisants quoique le terme de la réaction soit assez mal marquée par les indicateurs ordinaires. C'est d'ailleurs la méthode admise par le corps médical allemand.

(1) Berichte der D. chem. geselsch, XV, p. 1830.

(2) Chemiker Zeitung 1901, p. 743.

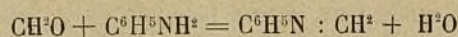
On pourrait employer la soude caustique en lieu et place de l'ammoniaque :



mais il est à remarquer que la réaction n'est complète qu'au bout de plusieurs jours, ce qui rend le procédé peu propre à être employé comme procédé d'analyse industrielle. Toutefois l'opération est accélérée par l'action de la température et de la pression.

Pour doser la formaldehyde par cette méthode, on introduit un volume ou mieux un poids déterminé de la matière à analyser dans un ballon de 50 cc. à parois résistantes, on y ajoute 25 cc. de solution normale de soude caustique et on chauffe avec précaution après avoir fermé le ballon hermétiquement. Après refroidissement, on titre l'excès alcali au moyen d'un acide titré en employant la phenolphthaleine comme indicateur. Pour opérer la réaction on pourrait peut-être avantageusement se servir d'un flacon de Lintner, comme ceux qui sont employés en brasserie et en distillerie pour l'analyse des matières premières. On pourrait aussi faire usage d'un autoclave. Néanmoins cette façon d'opérer complique les opérations et rend la méthode peu apte à être employée couramment dans l'industrie. D'ailleurs les méthodes précédentes ne tiennent nullement compte de la présence éventuelle d'acides dans le produit à analyser.

Trillat (1) a proposé de doser la formaldehyde sous forme d'anhydroformaldehydaniline que l'on obtient en traitant par de l'aniline une solution aqueuse de l'aldehyde en question. La réaction qui s'établit d'après l'équation :



n'est complète qu'après 48 heures.

Le produit obtenu est solide ; on le recueille sur filtre et on le pèse après dessiccation à 40°.

Klar (2) a perfectionné la méthode de Trillat en le rendant volumétrique. On emploie à cet effet une solution titrée d'aniline, que l'on obtient en dissolvant 3 gr. d'aniline dans un litre d'eau et en déterminant le volume d'acide chlorhydrique normal décime nécessaire pour saturer 40 cc. de la solution. On emploie comme indicateur le rouge congo et l'on choisit comme terme de la réaction le moment où la solution passe de la couleur rouge au bleu intense ;

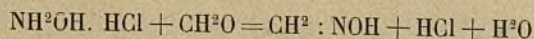
(1) Bull. de la Société chimique, IX, page 305.

(2) Zeitschrift für analytische chemie, 35, p. 416.

un cc. de solution normale décime d'acide chlorhydrique correspondant à 0.0093 gr. d'aniline.

Pour effectuer le dosage on verse 400 cc. de la solution titrée d'aniline dans un matras jaugé de 500 cc., on y laisse tomber un cc. de la solution formaldéhyde à analyser et l'on parfait le volume à 500 au moyen d'eau distillée. Au bout de quelque temps on filtre sur filtre, plissé et sec bien entendu, on prélève 50 cc. du filtrat et on y détermine l'excès d'aniline.

Une autre méthode de dosage de la formaldehyde a été proposée par Brochet et Cambier (1). Elle est basée sur la réaction des aldéhydes avec les sels d'hydroxylamine. Si dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine on verse un excès d'aldehyde formique en solution aqueuse, le liquide devient fortement acide par suite de la formation de formaldoxime avec mise en liberté d'acide chlorhydrique. On obtient :

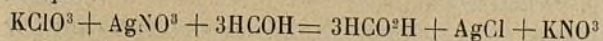


En partant d'une quantité déterminée de formaldehyde, que l'on traite par un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, on peut facilement, en déterminant par titrimétrie l'acide chlorhydrique mis en liberté, calculer la quantité de formaldehyde qui a pris part à la réaction.

Cette méthode très exacte avec un produit pur, est plus ou moins fortement influencée par certaines impuretés que l'on peut rencontrer dans le produit industriel.

Grützner (2) a imaginé une méthode de dosage de la formaldehyde en se basant sur les propriétés réductrices des aldéhydes vis-à-vis des chlorates.

Si, à une solution de chlorate de potasse, on ajoute une solution neutre de nitrate d'argent puis de l'aldehyde formique, on n'observe, même à l'ébullition, aucune réaction. Mais si l'on acidifie avec de l'acide nitrique et qu'on chauffe modérément, il se sépare du chlorure d'argent par suite de la réduction de l'acide chlorique en acide chlorhydrique :

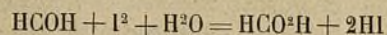


Pour faire le dosage en question on place dans un ballon 5 cc. de la solution de formaldehyde (renfermant environ 0,15 gr. d'aldehyde), on y ajoute 1 gr. de KClO_3 , 50 cc. d'une solution normale décime de nitrate d'argent et quelques centimètres cubes d'acide nitrique ; on chauffe au bain-marie pendant

une 1/2 heure, puis après refroidissement, on titre l'excès de nitrate d'argent par la méthode de Wollhard, c'est-à-dire au moyen d'une solution de sulfocyanate ammonique. Les résultats obtenus en employant la méthode titrimétrique indiquée peuvent être contrôlés en pesant le chlorure d'argent formé par la réduction du chlorate.

Comme dans le cas précédent la méthode ne donne des résultats exacts que pour autant que la substance à analyser ne renferme pas d'autres matières réductrices que l'aldehyde formique, soit que ces substances y existent comme impuretés, soit qu'on les y ait ajoutées dans un but de falsification.

Une méthode très exacte, applicable au dosage de la formaldehyde et en général recommandée par les différents auteurs est celle de Ramijn (1), basée sur la transformation de l'aldehyde formique en acide formique à l'aide d'un excès d'iode en solution alcaline.



L'iode n'a aucune action, ni sur le formiate sodique qui s'est formé, ni sur l'alcool méthylique qui éventuellement pourrait se trouver dans le produit industriel. Cependant la méthode n'est exacte qu'en l'absence d'alcool éthylique, d'acétone et d'acétal, car ces corps donneraient lieu, dans les conditions de l'opération, à la formation d'iodoforme.

Pour effectuer l'analyse, on dissout 5 gr. de formol dans 500 cc. d'eau. 5 cc. de la solution obtenue sont déversés dans un ballon qu'on puisse fermer hermétiquement au moyen d'un bouchon. On les traite par 20 cc. d'une solution normale décime d'iode et 5 cc. de soude caustique normale. On laisse le tout en repos pendant 1/4 d'heure, on rend acide la solution en y ajoutant 5 cc. d'acide normal et on titre l'excès d'iode à l'aide d'une solution normale décime d'hyposulfite sodique. Chaque centimètre cube qui a réagi correspond à 0 gr. 00015 de formaldehyde. En multipliant donc par 3 le nombre de cc. de solution d'iode employé, on peut avoir directement le pourcentage en formaldehyde de la solution analysée.

Le même auteur a aussi proposé un procédé basé sur la propriété qu'a l'aldehyde formique de se combiner avec le cyanure potassique pour former le composé potassique de l'acéthonitrile. Cette méthode demande beaucoup de soins d'exécution sans présenter aucune espèce d'avantage.

En 1897, Niellou (2) proposa une méthode de

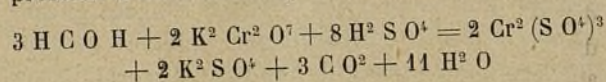
(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris, 120, p. 449.

(2) Archiv. der Pharmacie, 243, p. 634.

(1) Zeitsch. für analyt. chemie, 36, pages 18-21.

(2) Bulletin de la Société chimique de Paris, 1897, p. 839.

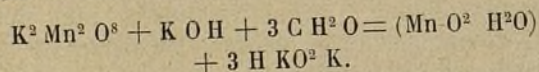
dosage de la formaldehyde basée sur la réduction du bichromate potassique par l'aldehyde formique en présence d'acide sulfurique. On obtient :



Le procédé présente deux graves inconvénients. D'abord la possibilité pour plusieurs matières organiques de réagir de la même façon dans les mêmes conditions, ce qui permet naturellement les falsifications. Ensuite on a beaucoup de difficulté pour saisir le terme de la réaction. On pourrait certainement déterminer iodométriquement l'excès de bichromate, mais cette modification n'offre pas plus de garanties d'exactitude.

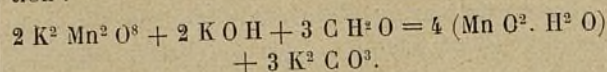
Le bichromate n'est évidemment pas la seule substance oxydante pouvant réagir avec la formaldehyde dans des conditions analogues. Il en est d'autres, tel est notamment le permanganate de potasse en solution alcaline. Lorsque le permanganate agit à froid il se produit de l'acide formique, mais à chaud la réaction est plus complète et il se dégage de l'acide carbonique. Cette particularité a été mise à profit par Smith (1).

La solution à analyser (renfermant environ 0,08 d'aldéhyde) est traitée par 50 gr. d'hydrate potassique en solution dans 100 cc. d'eau. On y verse ensuite une solution titrée de permanganate jusqu'à ce que la coloration produite soit à peu près permanente. On chauffe alors modérément au bain-marie (pas au-delà de 30°) pour faciliter le dépôt du composé manganique formé. On ajoute petit à petit de la solution de permanganate jusqu'à ce que la coloration vert-olive du liquide reste constante pendant 15 secondes. Cette première phase de l'opération se passe suivant l'équation.



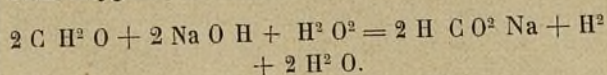
On laisse alors couler dans le mélange un nombre de centimètres cubes de solution égal au nombre déjà employé et on chauffe à l'ébullition. On cesse de chauffer, le précipité manganique va au fond et dans le liquide encore bouillant et de couleur vert-olive, on fait tomber quelques gouttes (5 ou 6) de réactif jusqu'à ce qu'il apparaisse une coloration vert-émeraude qui reste constante pendant 10 minutes. Cette coloration marque le terme de la deuxième

phase de l'oxydation qui se passe suivant l'équation :



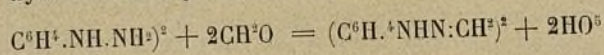
La première détermination sert d'essai préliminaire. On reproche à cette méthode le défaut de sensibilité de la réaction finale.

Un procédé plus simple et tout aussi exact a été imaginé par Blank et Feigenbeiner (1) qui font agir l'eau oxygénée en solution alcaline :



On pèse 5 gr. de solution, on les introduit dans un récipient contenant 25 cc. d'une solution deux fois normale de soude caustique. Pendant l'espace de trois minutes, on introduit petit à petit 50 cc. d'eau oxygénée à 3 0/0. Après quelques minutes de repos, on dose l'hydrate sodique qui n'a pas réagi à l'aide d'une solution titrée d'acide sulfurique en employant le tournesol comme indicateur. Pour les solutions dont la teneur en aldéhyde formique est inférieur à 30 0/0, la réaction n'est complète qu'après 10 minutes.

Neuberg a imaginé une méthode de dosage de la formaldehyde basée sur la réaction de la formaldehyde avec la diphenylèndihydrazine.



Il y a formation de méthylèndiphenylèndihydrazone, précipité blanc floconneux insoluble. Ce précipité ne se forme qu'au bout d'un certain temps à température ordinaire, plus rapidement si l'on porte le mélange à la température de 60°. La réaction marche surtout bien avec les solutions diluées. Lorsqu'on est en présence de solutions assez concentrées, on ajoute au liquide un volume double d'alcool méthylique ou d'alcool éthylique pur : cette addition se fait surtout aussi lorsque la formaldehyde est mélangée d'autres aldehydes, de cétones, d'acides, etc. On part de chlorhydrate de diphenylèndihydrazine pur et cristallisé et on opère comme suit : à une solution aqueuse et froide de ce chlorhydrate on ajoute petit à petit la solution de formaldehyde, on chauffe pendant 1/2 heure à 60-70°, on laisse en repos pendant un certain temps, puis on filtre à la pompe. Le précipité est l'alcool puis à l'éther et enfin desséché à l'étuve à 90° avant d'être pesé.

(1) The analyst 24, page 148.

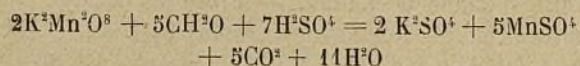
(2) Berichte d. D. ch. ges., 31, p. 2979.

(1) Ibidem

32, page 1961.

Tollens et Clowes (1) ont basé une méthode de dosage de la formaldehyde sur la propriété que possède cette substance de se combiner à la phloroglucine pour donner naissance à un composé insoluble, la formaldehydophloroglucine. Cette réaction est aussi applicable aux combinaisons de la formaldehyde.

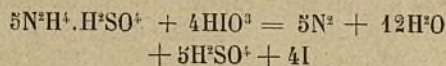
Vanino et Seitter (2) ont basé un procédé sur l'oxydation de la formaldehyde par le permanganate en solution acide.



Dans un ballon jaugé de 250 cc., on verse 35 cc. d'une solution normale décime de permanganate de potasse, on dilue au moyen d'une solution refroidie de 30 gr. d'acide sulfurique concentré dans 50 cc. d'eau et on y laisse tomber goutte à goutte, tout en agitant d'une façon continue, 5 cc. de la solution à analyser. On ferme le ballon et on agite vivement pendant 10 minutes.

L'excès de permanganate est ensuite dosé à l'aide d'une solution normale décime d'eau oxygénée.

Vanino et Riegler (3) ont indiqué une autre méthode dont le principe est le suivant : Si l'on traite du sulfate d'hydrazine par de l'acide iodique on obtient un dégagement d'azote d'après l'équation :



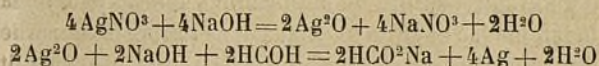
Mais si en même temps on a en présence de l'aldehyde formique, celle-ci se combine à l'hydrazine pour donner un hydrazone, qui n'est décomposé par l'acide iodique qu'au bout d'un certain temps.

Si donc on traite une solution de sulfate d'hydrazine par une solution d'aldehyde formique, puis qu'on ajoute ensuite l'acide iodique, une certaine quantité d'hydrazine (correspondant à l'hydrazone qui a pris naissance) restera indécomposé. Il en résulte que la quantité d'azote dégagée sera moindre que si l'on avait traité directement la même quantité d'hydrazine par l'acide iodique.

Pour exécuter le dosage on prélève 20 cc. d'une solution d'hydrazine à 1 0/0, on dilue au moyen d'un volume égal d'eau distillée ; on ajoute 5 cc. d'une solution d'acide iodique à 25 0/0 et l'on mesure l'azote dégagé. L'opération se fait dans un azotomètre. Dans une seconde opération on traite 20 cc. de la

même solution de sulfate d'hydrazine par un volume déterminé de la solution de formaldehyde à analyser (Ce volume ne doit pas renfermer plus de 0,089 gr. d'aldehyde) puis on ajoute les 5 cc. de la solution d'acide iodique. On agite pendant 1/2 minute, puis après 2 minutes on fait la lecture d'azote dégagé. Les deux volumes mesurés sont réduits aux conditions normales de température et de pression et la différence entre les deux résultats obtenus multipliée par 2,7 donné en milligrammes, la quantité d'aldehyde formique renfermé dans le liquide analysé.

Une méthode toute récente proposée par Vanino (4) repose, comme celle de Tollens, sur la réduction des sels d'argent. Si l'on traite une solution de formaldehyde par du nitrate d'argent et de l'hydrate sodique, il se sépare de l'argent métallique et de l'oxyde d'argent ; mais si l'on ajoute de l'acide acétique au mélange, l'oxyde d'argent entre en solution, tandis que l'argent métallique reste indissous. On obtient :



Pour le dosage, on dissout 2 gr. de nitrate d'argent dans l'eau, on ajoute de l'hydrate sodique jusqu'à ce que le liquide possède une réaction alcaline bien nette, puis on fait tomber goutte à goutte dans la solution, qu'on agite d'une façon continue, 5 cc. de la solution de formaldehyde. Celle-ci doit être préparée à raison de 10 cc. de formaline par 100 cc. d'eau. On laisse le mélange à l'obscurité pendant 1/4 d'heure. On décante le liquide clair sur un filtre taré on lave 3 ou 4 fois le précipité par décantation au moyen d'une solution à 5 0/0 d'acide acétique. Le précipité est ensuite recueilli sur le filtre, lavé à l'eau acidulée d'acide acétique, puis séché à 105° et pesé.

Telles sont les méthodes les plus importantes proposées pour le dosage de la formaldehyde. Quoiqu'il soit naturellement très difficile de choisir entre elles, la méthode iodométrique de Ramijn, par sa simplicité et son exactitude, semble être la plus recommandable pour les laboratoires industriels.

E. NIHOUL.

(1) Zeitsch. f. analyt. chem. 40, p. 720.

(1) Berichte 32, page 2841.

(2) Zeitsch. f. analyt. chem. 40.

(3) Zeitsbh. für analytische chemie, 39.

FABRICATION DU PAPIER

II

Matières premières employées dans la fabrication du papier.

Dans l'ancien temps, les seules matières premières employées dans la fabrication du papier étaient les chiffons de lin et de coton, les déchets de lin et de chanvre et quelques autres matières de contexture fibreuse. Cependant la réduction des droits de 500/0 qui eut lieu la première année du règne de Sa Majesté, c'est-à-dire en 1837, causa une grande augmentation de commandes de papier et, par suite, une grande inquiétude parmi les fabricants qui craignaient que l'approvisionnement de chiffons ne devint inférieur à leurs besoins. En 1864, les droits furent tout à fait abolis ; de cette période date une demande de papier toujours croissante et, par conséquent, un plus grand besoin de matière première, résultat de la création d'un grand nombre de publications quotidiennes et hebdomadaires et de journaux dans toutes les parties du royaume, outre la réimpression sous une forme bon marché, d'autres ouvrages dont les droits d'auteur étaient expirés. Il n'est pas exagéré de dire que, si d'autres matières que celles employées avant l'abrogation des droits sur le papier n'avaient pas été découvertes, l'abolition de l'impôt n'aurait rendu que peu de services au public. La bienveillante nature avait cependant graduellement, mais sûrement et amplement, pourvu à nos besoins malgré l'ingéniosité l'activité et la persévérance sans repos de l'homme.

La liste suivante comprend la plupart des substances qui peuvent fournir avantageusement la cellulose ou la fibre végétale pour le papier : mais le règne végétal fournit, en outre, un grand nombre de plantes et de végétaux qui peuvent être employés dans le même but. Nous avons vu de longues listes de matières fibreuses qui conviennent pour la fabrication du papier, mais puisque la plus grande partie n'a pas été appliquée à cette industrie, nous croyons inutile de les proposer. Il est vrai que les trognons de choux, par exemple, pourraient être utilisés à cause de leurs fibres, mais nous pensons qu'aucun cultivateur de moyenne intelligence ne priverait sa terre de la nourriture que de tels débris sont capables de rendre au sol, en l'employant comme engrais pour le livrer à la fabrique de papier comme matière première. Nous avons vu aussi des mûres et le pollen de certaines plantes figurer sur une liste de matières premières pour le papier, mais heureuse-

ment le fabricant n'est jamais réduit à une telle extrémité qu'il soit forcé d'employer des matériaux de cette nature.

Matières brutes.

Chiffons de coton. — Coton en laine. — Déchets de coton. — Déchets de graines de coton. — Chiffons de lin. — Déchets de lin. — Déchets de chanvre. — Chanvre de Manille. — Déchets de lin, etc. — Déchets de jute, etc. — Herbe de Chine. — Canne de bambou. — Canne de Rattan. — Fibre de banane. — Paille de blé. — Jones de différentes espèces. — Lin de la nouvelle Zélande. — Tiges, gousses de maïs. — Fourrage de sparte. — Roseaux. — Bois d'espèces variées, particulièrement les bois blancs non résineux, comme le peuplier, le saule, etc. — Copeaux, sciures, rognures de bois. — Ecorce d'arbres variés, spécialement du mûrier. — Tourbe. — Brindilles de genêt commun et de bruyère. — Tiges de moutarde après le battage. — Paille de sarrazin. — Trognons de tabac. — Betteraves refusées aux fabriques de sucre. — Bagasse ou rebut des cannes. — Déchet des cannes après l'extraction du jus. — Feuille de fougère. — Déchets de tan. — Déchets de bois de teinture. — Vieux paillassons et nattes. — Tiges de houblon. — Pieds secs de haricots. — Vieux canevass. — Vieilles cordes. — Sacs de toile. — Déchets de papier. — Rognures de reliure. — Vieux filets. — Voiles. — Varechs. — Déchets fibreux provenant de préparations pharmaceutiques. — Tiges sèches de pommes de terre. — Engrais d'écure. — Déchets des cocons de soie. — Etoupe. — Filasse. — Chiffons de sacs. — Déchets de cuir. — Bâches, etc., etc.

Chiffons

Les chiffons de lin et de coton sont importés en Angleterre de presque toutes les contrées d'Europe, et même des Etats de l'Amérique du Sud, de l'Afrique australe britannique et de l'Australie. La plus grande partie vient d'Allemagne. Les chiffons réunis en Angleterre passent par les mains de marchands en gros établis à Londres, Liverpool, Manchester et Bristol, et sont triés dans une certaine mesure avant de les envoyer aux fabriques de papier. Par ce triage, qui n'exclut ni le nettoyage ni la désinfection, on sépare les espèces de chiffons inutiles dans la fabrication du papier : ils sont vendus comme engrais. On ne mêle généralement pas les chiffons de laine avec ceux de coton, mais on les garde à part pour les convertir en « laine refilée ». L'importance de la désinfection des chiffons avant de les faire passer

dans les mains des ouvriers est extrême et c'est un devoir pour chaque Gouvernement de s'assurer si celle-ci est bien effectuée, non seulement quand le choléra ou d'autres épidémies règnent dans les pays d'où viennent les chiffons, mais en tous temps, puisqu'il n'y a pas de plus grande source de danger pour la santé des masses que la diffusion des vieux linges et vêtements de coton, qui sont principalement fournis par les habitants des bouges des cités populaires.

Parlant de la désinfection des chiffons, Davis (1) explique ainsi les précautions prises aux Etats-Unis pour se prémunir contre le danger de l'infection des chiffons venant de l'étranger ou d'autres sources : « Quand le choléra ou d'autres maladies infectieuses ou contagieuses, sévissent sur des pays étrangers, ou dans certaines parties des Etats-Unis, les officiers de santé chargés des quarantaines exigent que les chiffons provenant des pays contaminés soient complètement désinfectés avant de passer leurs postes. Les chiffons débarqués à Londres, Hull, Liverpool ou dans d'autres ports et réembarqués de ces ports pour les Etats-Unis sont soumis au même règlement que s'ils venaient directement des pays contaminés. On demande d'habitude que la désinfection soit faite dans le dépôt du port de chargement, en faisant bouillir les chiffons pendant plusieurs heures sous une certaine pression, ou dans un récipient fermé hermétiquement; la désinfection peut aussi se faire par l'acide sulfureux, qui se dégage de la combustion d'au moins deux livres de soufre en canons par espace de dix pieds cubiques, dans une pièce qu'on laisse encore fermée pendant quelques heures après que les chiffons ont subi cette opération. La désinfection par ébullition est considérée comme la meilleure méthode. Pour les chiffons importés de l'Inde, de l'Egypte, de l'Espagne et d'autres contrées lointaines, où le choléra peut devenir épidémique, on désire trouver un procédé de désinfection efficace, rapide et complet. Pour remplir les exigences de la quarantaine, la désinfection doit être complète et certaine, et, afin que la vie des ouvriers et des autres personnes du voisinage ne soit pas mise en danger par la libération des mauvais germes ou l'exposition des matières corrompues et délétères, et que le délai, l'ennui et l'exposition du déballage et du remballage puissent être évités, il faut que la désinfection agisse sur les chiffons en balle et fasse rapidement son œuvre quand elle est ainsi employée ».

(1) *Manufacture of Paper*, By C. T. Davis, Philadelphia, 1887.

Machine à désinfecter

Pour faciliter la désinfection des chiffons encore en balle, MM. Parker et Blackmann ont construit une machine pour laquelle ils obtinrent un brevet en 1884 et dont voici la description sommaire :

Les chiffons et les autres matières fibreuses étaient autrefois désinfectés en les soumettant à l'action de gaz ou de liquides antiseptiques dans des pièces fermées; pour augmenter l'effet de cette désinfection, on avait trouvé nécessaire de traiter les matières dans un état séparé ou lâche, aucune des méthodes pour désinfecter les chiffons en balle n'ayant été adoptée à cause de leurs inconvénients. Ce déballage et cet éparpillement des matières non désinfectées ne sont pas sains et sont extrêmement dangereux pour les ouvriers, ou les voisins, à cause de la mise en liberté des germes de maladie et de l'exposition des matières corrompues ou délétères que les chiffons peuvent contenir quand ils sont comprimés dans la balle. Le déballage et le remballage nécessités pour le transport impliquent aussi beaucoup d'ennuis, de dépense et de perte de temps. De grands et encombrants appareils sont nécessaires pour traiter de grandes quantités de matières non comprimées ou éparpillées comme jadis.

Il est particulièrement nécessaire que les chiffons venant d'Egypte et des autres pays étrangers soient complètement désinfectés par des moyens rapides et efficaces qui, tout en préservant la vie des ouvriers travaillant à cette tâche dangereuse rempliront bien toutes les conditions exigées de la quarantaine.

Paille

On utilise cette matière en très grande quantité pour la fabrication du papier, et spécialement pour le papier des journaux; les pailles de blé et d'avoine sont les plus employées.

Quoique, dans la paille, le pourcentage de cellulose soit à peu près égal à celui du sparte, par le traitement rigoureux qu'il réclame pour enlever complètement le revêtement siliceux qui protège les fibres, et pour que l'action du blanchiment au chlore agisse sur les nœuds, le rendement en pulpe est très réduit.

De nombreux procédés de traitement de la paille pour la fabrication du papier ont été élaborés, mais celui qui paraît avoir eu le plus de succès est celui qui résulte des modifications, d'un procédé découvert en 1853 par MM. Coupier et Mellier.

Fourrage de Sparte

Cette importante matière fibreuse nous vient principalement d'Algérie, d'Espagne et d'autres pays, et constitue une des matières fournissant la fibre avec lesquelles les fabricants ont le plus à compter. Une idée de la quantité de sparte et d'autres fibres qui débarquent sur nos côtes résulte de ce fait que, tandis que l'importation des chiffons de coton et lin était, en 1884, de 36.233 tonnes, d'une valeur d'environ 12.200.000 fr., celle du sparte et des autres fibres s'éleva à 184.005 tonnes, d'une valeur d'environ 28.130.000 fr.

Bois

Comme matière première du papier la fibre obtenue des différentes espèces de bois tient maintenant un rang important, puisque les sources d'approvisionnement sont inépuisables.

Le premier procédé pratique pour transformer la fibre de bois en pulpe fut introduit et perfectionné par le père de l'auteur, le dernier M. Charles Watts, qui en coopération avec M. H. Burgess, obtint un brevet pour son invention le 19 août 1853. Le procédé fut ensuite publiquement exposé à la petite usine de Regent's Canal ; quand le duc de Derby (alors Lord Stanley) ainsi que beaucoup d'hommes de science et de représentants de la presse le virent, ils exprimèrent leur satisfaction du succès obtenu. Des spécimens de papier de bois, sur lesquels une copie du *Weekly Times* était imprimée, furent exposés ainsi que quelques dessins au lavis sur papier de bois. Ne pouvant obtenir le procédé breveté en Angleterre, un brevet américain fut étudié et obtenu en 1854 ; celui-ci fut ensuite acheté, mais à l'exception d'une installation, le prix d'achat ne fut jamais payé à l'inventeur ! Ainsi l'invention passa dans d'autres mains, l'inventeur seul n'en bénéficia pas.

On a souvent assuré (1), à tort sans doute, qu'un nommé Houghton introduisit le premier un procédé de papier de bois dans ce pays ; mais considérant que son brevet ne date que de 1857, c'est-à-dire quatre ans après que celui de Watt fut breveté et exposé publiquement, on constatera que l'assertion est tout à fait sans fondement. La première connaissance que reçut M. Houghton sur le bois comme matière première du papier fut du père de l'auteur et M. Houghton en collaboration avec M. Burgess, introduisirent en Amérique, en 1854, le procédé Watt et Burgess. Voici les faits véridiques.

(1) « Forestry and Forest Products », p. 501, et Cross et Bevan's « Text Book of Paper-Making », p. 65.

Bambou (*Bambusa vulgaris*)

Les feuilles et les tiges fraîchement coupées de cette plante sont utilisées comme matière première du papier, mais il faut préalablement les écraser sous des rouleaux appropriés ; la seconde série des cylindres est cannelée pour déchirer et diviser la matière, après quoi les tiges sont coupées à la longueur nécessaire pour la cuisson.

Papier de mûrier (*Broussonetia papyrifera*)

L'écorce intérieure de cet arbre, et aussi quelques autres écorces ont été longtemps utilisées par les Japonais et les Chinois dans la fabrication d'un papier d'une grande force et en même temps d'une délicatesse extrême.

Parmi les matières végétales susceptibles d'être ainsi traitées, nous citerons encore, d'après Van den Corput, les feuilles d'arbres en général et surtout les feuilles acéreuses des pins, qui couvrent d'une couche épaisse le sol des forêts du Nord et qui fourniront sans doute, quelque jour, un nouvel auxiliaire appelé à suppléer à la pénurie des chiffons, en procurant ainsi une ressource précieuse aux habitants de ces contrées déshéritées. Cette application nouvelle est d'autant plus probable que l'on est déjà parvenu à séparer les principes étrangers à la fibre qui constitue le squelette de ces feuilles, pour préparer avec les filaments une matière que l'on a nommée laine végétale.

Les feuilles peuvent être employées soit seules, soit mélangées avec le chiffon, mais elles ne donnent qu'un papier coloré et propre seulement à servir pour enveloppe.

Cependant, comme nous l'avons déjà dit, le principal reproche que l'on peut adresser à ces produits, ainsi qu'à ceux du bois, dont on a également fait du papier, c'est le déchet considérable qui résulte des différentes manipulations qu'exige la matière brute. — La paille cependant est, peut-être, de toutes ces substances, celle qui produit le moins de pertes, puisque, par un travail convenable, on peut obtenir de 40 à 60 de papier pour cent de cette matière première.

D'autres substances végétales, au contraire, qui sont gorgées, à l'état frais, d'une grande quantité d'eau, ne donnent qu'un très faible rendement. Telle est la sphaigne des marais (*sphagnum vulgare*, *cuspidatum*, etc.), qui pourrait fournir une ressource aux papeteries dans les contrées paludeuses. Il est à notre connaissance même, que déjà l'on a fabriqué

en Allemagne un bon et solide papier d'emballage composé presque uniquement de cette plante d'eau douce.

Les roseaux fourniraient aussi, d'après M. Gauthier de Claubry, un excellent papier, d'un très beau blanc et d'un tissu fin et soyeux, auquel on peut donner toutes les qualités du papier de Chine ; mais la culture du roseau est assez dispendieuse. Elle ne peut d'ailleurs être exploitée dans les localités boisées, où l'utilisation de la fougère, proposée en 1856 comme matière à papier, serait infiniment plus convenable.

On a également, à Hobarttown, fabriqué un assez beau papier avec l'immortelle (*heliochrysum arenarium*), qui y est très commune, et en 1855 le journal américain *the Albany* fut imprimé sur papier de tilleul.

Enfin, MM. Kœnig et Bäuer, de Zell (Bavière), ont utilisé une autre plante indigène très abondante dans nos bois, le genêt commun (*spartium coparium*), pour la fabrication d'un papier d'enveloppe fort résistant. On pourrait de même employer le *spartium junceum*, dont les Grecs formaient une espèce de tissu à la manière du *sparto* des Espagnols (*stipa tenacissima*).

Dans quelques papeteries, à Grenoble et à Echarcon, on imite d'une manière parfaite le papier de Chine par l'emploi de la filasse de chanvre ou de lin travaillée en vert, sans pourrissage ni blanchiment préalables. La transparence du papier que l'on obtient à l'aide de ces matières est due à l'acide pectique ou aux pectates interposés entre leurs fibres. Dans la papeterie de Pontecchio, en Italie, il se fabrique un excellent papier avec les sommités du chanvre sans mélange de chiffons, et les matières gélatineuses que fournit cette plante permettent également de se passer de l'emploi de la colle. C'est aussi à cause de la présence de ces derniers principes que la pulpe de *beteraves*, proposée par le docteur Collyer, et employée dès 1816 par M. Simensen, de Copenhague, pourrait être utile, mélangée par 1/2 ou par 1/4 avec la pâte ordinaire, en dispensant en partie du collage. M. Goesman a utilisé dans le même but la pulpe fraîche du *sorghum saccharatum*.

Le papier de réglisse (*glycyrrhiza glabra*), confectionné en 1826 par MM. Poisson et Julia de Fontenelle, n'a pas besoin non plus d'être collé ; il est par lui-même très consistant. On pourrait, dans notre pays, substituer à ce végétal propre à l'Europe méridionale, l'*equisetum* ou le *chiendent* proposés par le docteur Meyer, de Boom, près d'Anvers. Ces plantes

fournissent de 15 à 25 pour 100 de fibres de qualité inférieure, mais se blanchissent bien.

Une multitude d'autres végétaux seraient encore susceptibles de concourir à la confection du papier. Nous avons déjà cité, parmi ceux qui offrent le plus de garanties, le palmier nain (*chamærops humilis*), si commun dans une partie du midi de l'Europe et dans le nord de l'Afrique. Nous pourrions y joindre, comme plantes exotiques propres à la même fabrication, le riz, différents végétaux de la famille des *asclépiadées*, l'*agave americana*, le *phormium tenax*, la plupart des aloès, le *saccharum munja*, le *saccharum zara*, l'*periphorum daunabacum*, certains *hibiscus*, les écorces intérieures des *corchorus olitorius* et *capsularis* qui fournissent la matière fibreuse appelée *gonis* ou *juta*, dont on fait les sacs d'emballage pour certaines denrées coloniales, enfin le bambou et l'*aralea papyrifera* que les Chinois font aujourd'hui encore entrer dans la composition de leur papier, ainsi que le *murier à papier* (*broussonetia papyrifera*), qui, d'après Kaempfer, sert aux mêmes usages chez les Japonais, et une foule d'autres plantes dont le docteur Bleekrode et M. Royle ont préconisé l'emploi. Les feuilles de quelques *pandanus* fournissent aussi une excellente matière première pour le papier. Cependant, quelques-unes de ces matières sont très difficiles à blanchir. Aussi ne pourraient-elles guère être employées que pour papiers d'enveloppe ; mais leur introduction dans la papeterie serait néanmoins utile, en permettant l'emploi pour des usages plus relevés de la matière qui, autrefois, servait à la confection des emballages.

L'*urtica utilis* de l'archipel indien, le *bœhmeria nivea* de la Chine, le *sarcochlamys pulcherrima* et le *gnidia eriocephala* qui croît à Ceylan, ont été reconnus également comme propres à la conversion en papier.

Celui de tous ces produits exotiques qui paraît se prêter le mieux à la transformation en papier est la tige de la canne à sucre (*saccharum sacchariferum*), qui donne de 35 à 40 pour 100 d'une pâte très blanche.

Certains varechs, la tourbe, les lianes d'Amérique, les feuilles et les tiges de palmier, l'enveloppe fibreuse des fruits du cocotier, ont été également utilisés avec plus ou moins de succès comme matière à papier.

Le *daphne cannabina*, le *pandanus odoratissimus* sont encore, avec les précédentes, des matières parmi lesquelles il ne resterait qu'à choisir, si le prix du chiffon s'élevait trop haut en Europe.

D'après M. de Claussen, la *Bonapartea juncoïdea*, qui croît en immense quantité en Australie et qui contient environ 35 pour 100 de la plus belle fibre que l'on connaisse, pourrait non seulement servir pour faire de la pâte à papier, mais aussi être utilisée pour tous les genres de fabrication textiles dans lesquelles on emploie le lin, le coton ou la soie. Il serait à désirer que l'on fit sur une grande échelle une importation de cette plante qui n'exige d'autre préparation que celle d'être coupée, séchée et comprimée comme le foin; le blanchiment et le rouissage se feraient en Europe.

CH. FRANCHE
d'après Watt.

(A suivre.)

REVUE DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Dosage du silicium dans les ferro-siliciums à haute teneur, au moyen du peroxyde de sodium.

— CH. RAMORINO (*Monit. Quesneville*, janv. 1902, p. 18).

Afin de désagréger lentement le ferro-silicium et d'éviter l'attaque violente et dangereuse par le peroxyde de sodium pur, l'auteur prépare un mélange de carbonate de soude et de carbonate de potasse secs contenant 10 0/0 de peroxyde de sodium.

Pour l'attaque qui se fait comme dans l'analyse des silicates on emploie 10 gr. du mélange pour 0 gr. 500 de métal porphyrisé. On reprend par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique et l'on continue comme pour les dosages de silice.

L'avantage de la méthode est d'obtenir une attaque complète, rapide et non tumultueuse. P. M.

Essais industriels et dosage des tannins en vue de déterminer leur valeur commerciale relative à la fabrication des cuirs. — F. BELTZER (*Monit. Quesneville*, avril 1902, p. 282).

Dans ce travail, l'auteur sépare les tannins en deux classes : 1^o les acides tanniques assimilables ; 2^o les acides tanniques non assimilables.

Pour doser ces produits M. Beltzer emploie la méthode Hommer modifiée qui repose sur la différence de densité des solutions existant avant et après l'absorption par la peau.

Outre la différence de densité que l'on observe, il y a lieu de tenir compte aussi de l'aspect des lamelles de peau ayant subi l'essai du tannage, car ces propriétés physiques doivent concorder avec ce que l'on est en droit d'attendre de l'opération industrielle.

Un bon extrait tannique ne doit pas donner de dépôt appréciable dans le ballon où l'on a fait l'essai de tannage, la solution doit être restée limpide, la peau doit avoir l'aspect du cuir, couleur cachou foncé, une certaine rigidité et l'odeur propre au cuir ; en outre la perte de densité doit être appréciable.

La quantité de tannin assimilable ayant été dosée par absorption par la peau, les tannins non assimilables seront déterminés en dosant globalement le tannin total par précipitation par l'oxyde de zinc sec en opérant à l'ébullition. On prend la densité avant et après comme pour l'essai du tannin assimilable en ayant soin de ramener au volume et à la température primitifs.

Pour déterminer la densité des jus tannants, il est nécessaire d'employer un appareil très sensible ; l'auteur utilise un aréomètre Baumé donnant le centième de degré.

Quant à la peau, il faut qu'elle réunisse aussi certaines conditions pour assurer un bon essai. La peau à utiliser pour l'analyse devra avoir subi toutes les préparations des peaux destinées au tannage industriel ; il est indispensable de vérifier qu'elle ne contient pas de chaux caustique, auquel cas il faudra l'en débarrasser par des lavages répétés. Il faut choisir pour les essais le flanc de bœuf ou de vache ou la tête de la vache ; ce sont les parties les plus aptes à donner de bons résultats.

Des nombreux essais que l'auteur a effectués, il résulte que les extraits de chêne ou de châtaignier sont les meilleurs à employer pour obtenir industriellement des cuirs bien travaillés.

Il a trouvé aussi qu'il valait mieux employer les extraits à 20^e Baumé de préférence aux extraits à 25^e, ces derniers formant un dépôt lorsqu'on les étend d'eau.

Ce dépôt paraît dû à une concentration poussée trop loin. P. M.

Dosage de l'acide tartrique total dans les lies et les tartres. — A. HUBERT (*Monit. Quesneville*, janv. 1902, p. 19).

L'auteur passe en revue les diverses méthodes employées pour effectuer ce dosage ; il en montre les défauts et propose la suivante :

On pèse 6 gr. de lie ou de tartre brut, bien pulvérisé, on met digérer dans un ballon gradué de 200 cc. avec 40 cc. d'acide chlorhydrique dilué à 25 0/0 en volume.

On agite pendant une heure dans un agitateur mécanique, puis on affleure à 200 cc., on agite et l'on filtre sur un filtre à plis de 10 cm. de diamètre en notant le nombre de centimètres cubes recueillis.

Ce chiffre augmenté de 1 cc. représentera le volume de liquide total = A.

On prélève 50 cc. du liquide filtré et l'on verse peu à peu dans un buherglass contenant 10 cc. de solution de carbonate de potasse à 36 0/0. On fait bouillir un quart d'heure, on filtre chaud et lave à l'eau distillée bouillante. La liqueur contenant le tartrate neutre est évaporée jusqu'à ce qu'il ne reste que 10 cc. de liquide environ ; on ajoute

alors 3 cc. d'acide acétique cristallisable en agitant continuellement puis 100 cc. d'alcool à 95°.

On laisse au repos une demi-heure, puis filtre à la trompe et lave à l'alcool à 95°. Le résidu bien lavé est repris par l'eau bouillante et titré à la soude demi-normale en présence de phthaléine. Le pourcentage du tartre sera

$$\text{égal à : } \frac{A + \left(\frac{200 - A}{2} \right)}{200} \times B,$$

B étant le titre trouvé en acide tartrique.

P. M.

Sur l'estimation en fromagerie de la quantité de caséine coagulée par la présure. — LINDET (*Bull. Soc. Dist.*, mars 1902, p. 1061).

M. Lindet a étudié avec soin un procédé rapide de dosage de la caséine dans le lait ; il s'est basé sur les différences de densité du lait avant et après la coagulation de la caséine en tenant compte de la quantité de beurre qui existe dans l'échantillon soumis à l'analyse.

Supposons un lait non écrémé, on détermine la teneur et beurre par un procédé rapide (Babcock-Gerber ou Lindet), puis l'on prend la densité du lait entier.

D'après les travaux de l'auteur le poids du litre de lait augmente ou diminue de 0 gr. 1 pour une diminution ou une augmentation de 0,1 pour 100 de beurre, en sorte que, connaissant la densité du lait entier, il suffit de lui ajouter 0,0001 pour 0,1 pour cent de beurre pour avoir la densité du lait écrémé.

Par exemple un lait entier de densité 1,0363 contenant 0,2 0/0 de beurre aura une densité après écrémage de 1,0365.

Connaissant la densité du lait écrémé il s'agit de déterminer la densité du lait privé de caséine. A cet effet, on fait cailler 500 cc. de lait entier dans les conditions du travail courant (température, quantité de présure) et on laisse la coagulation complète s'opérer. Au bout de deux heures environ, on filtre sur papier et l'on prend la densité.

M. Lindet a trouvé qu'un abaissement de densité de 1° correspondait à 3 gr. 5 de caséine par litre.

Ayant la densité du lait écrémé, lui soustrayant la densité trouvée après l'emprésurage et multipliant cette différence par 3,5 on obtiendra la quantité de caséine extractible pratiquement dans l'industrie de la fromagerie.

Dans l'exemple cité plus haut, la densité du petit lait ayant été trouvée égale à 1,0281, on aura :

$$(10665 - 10281) 3,5 = \text{caséine par litre} = 8,4 \times 3,5 = 29 \text{ gr. 4.}$$

Il est bien entendu que les densités devront être prises avec grand soin, à une température aussi voisine que possible de 15° et en utilisant des appareils sensibles ; moyennant ces précautions on obtiendra des résultats exacts et rapides.

P. M.

Dosage des alcaloïdes dans l'écorce de quinquina et ses préparations. — Dr MYTTENAERE (*Ann. Pharm.*, Louvain, mars 1902, p. 107).

L'auteur fait une critique des différentes méthodes employées par les pharmacopées pour doser la quinine et il montre qu'on peut avoir des écarts considérables entre deux méthodes. Ces écarts l'ont engagé à poursuivre la recherche d'une méthode simple et rapide donnant de bons résultats.

Voici à quel procédé il s'est arrêté :

Le quinquina finement pulvérisé (7 grammes) est laissé en contact pendant 3 heures avec 140 gr. de chloroforme et 10 cc. d'ammoniaque à 10 0/0 ; on agite de temps à autre, puis l'on ajoute 20 cc. d'eau distillée et 3 grammes de gomme adragante (celle-ci destinée à produire une clarification rapide). On agite fortement, on laisse déposer une heure et l'on filtre rapidement 100 gr. de solution chloroformique. On chasse le chloroforme, évapore à sec au bain-marie puis on redissout dans un peu de chloroforme et l'on verse dans une boule à décanter contenant 15 cc. d'acide chlorhydrique décime.

On additionne le liquide d'une quantité d'éther suffisante pour que le solvant flotte sur la liqueur acide, puis on agite vivement. Après repos, on décante sur un filtre mouillé ; on lave à plusieurs reprises avec 10 cc. d'eau distillée et l'on titre l'acidié du liquide au moyen de soude décime en employant l'hématoxyline comme indicateur.

Le nombre de centimètres cubes d'acide saturé par les alcaloïdes $(15 - n)$ multiplié par 0,0309 donne la quantité d'alcaloïdes pour 5 cc. de quinquina.

Pour effectuer les dosages sur les teintures ou extraits mous ou secs, il faut au préalable dissoudre ces derniers dans l'alcool, évaporer avec de la pierre ponce, puis pulvériser le tout et faire l'épuisement indiqué plus haut.

Les résultats publiés par l'auteur à la suite de son travail indiquent que ce procédé est comparatif à lui-même et qu'il peut rendre de bons services pour le dosage des alcaloïdes totaux, mais comme tout procédé de titrage acidimétrique il donne la somme des alcaloïdes. Pour doser la quinine seule, il est nécessaire d'opérer sur l'extrait chloroformique et de transformer en sulfate de quinine ce qui est assez délicat.

P. M.

Sur l'aluminate de baryum employé comme désincrustant. — G. ARTH (*Bull. Soc. Chim.*, avril 1902, p. 297).

Ce nouveau produit tendant à se généraliser dans l'industrie a suscité les recherches de l'auteur. On le prépare en traitant par l'eau une fritte provenant d'un mélange de sulfate de baryte naturel et de bauxite.

La solution contient de l'aluminate de baryte mais s'altère à la longue surtout si elle est concentrée ; de plus elle craint l'accès de l'acide carbonique.

Cette solution employée comme précipitant dans les eaux chargées de sulfate de chaux donne des résultats

excellents surtout si ces eaux contiennent en même temps du carbonate de chaux.

En étudiant les réactions qui doivent se passer M. Arth a reconnu qu'il faut employer en pratique une quantité moindre d'aluminate de baryte que celle calculée, et bien que les eaux traitées ne soient pas exemptes de sels dissous, elles sont beaucoup plus pures à ce point de vue que celles soumises aux traitements par le carbonate de soude ou les matières à base de tannin.

P. M.

Formaldéhyde liquide. — KAIKOW (*Pharmaceutische Zeitung*, février 1902, p. 150).

Afin d'apprécier rapidement la teneur d'une solution d'aldéhyde formique, l'auteur a imaginé d'enlever l'eau à la liqueur en faisant agir du carbonate de potasse jusqu'à refus; il se sépare une couche liquide d'aldéhyde formique surnageant la solution saturée de carbonate de potasse. Si l'on opère dans un tube gradué on peut en apprécier le quantum.

Quant à l'aldéhyde formique séparée, c'est un liquide distillant vers 91° sans altération, qui contient les polymères gazeux et solides.

P. M.

Acide phosphomannitique et phosphomannitates.

— L. PORTES et G. PRUNIER (*Journ. Pharm.*, 15 mai 1902, p. 437).

Par analogie avec les phosphoglycérates, les auteurs ont étudié l'éthérification de la mannite par l'acide phosphorique; ils ont ensuite préparé des phosphomannitates et nul doute que ces sels n'entrent bientôt dans la phase industrielle.

De l'ensemble de ce travail, il résulte que l'éthérification de la mannite doit se faire en chauffant une molécule d'acide et une molécule d'alcool à 120-125° pendant sept jours.

L'acide phosphorique doit être l'acide commercial à 66 0/0 d'acide réel et la mannite en solution aqueuse au tiers environ. Quant aux phosphomannitates, on les obtient en précipitant le produit de la réaction par l'acétate de plomb, lavant le précipité, traitant par l'hydrogène sulfuré puis faisant agir le carbonate de baryte pour transformer en phosphomannitate de baryum que l'on purifie ensuite.

Les phosphomannitates sont généralement amorphes, sauf celui de magnésie qui est nettement cristallisé.

P. M.

Analyse bactériologique des eaux potables. —

Dr BORDAS (*Journ. Pharm.*, 1^{er} mai 1902, p. 431).

M. le Dr Bordas décrit l'appareil employé au laboratoire municipal pour l'étude des germes anaérobies.

Les tubes de culture sont à deux tubulures et sont traversés avant et après l'ensemencement par un courant d'hydrogène pur. Dès que l'ensemencement est opéré, on laisse passer le gaz pendant trois heures, puis l'on ferme à la lampe les deux tubulures et on laisse le développement

de la culture s'opérer. Il ne reste plus ensuite qu'à effectuer la numération et à s'assurer ensuite que les tubes étaient bien remplis de gaz hydrogène pur.

P. M.

Sur le titrage de l'eau oxygénée. — TARBOURIECH (*Journ. Pharm.*, 1^{er} mai 1902, p. 422).

Afin d'éviter les ennuis résultant de l'emploi de la cuve à mercure ou même de la cuve à eau pour mesurer l'oxygène dégagé de l'eau oxygénée au contact de bioxyde de manganèse, M. Tarbouriech a imaginé de se servir de l'uréomètre d'Esbach avec ses accessoires et son baroscope.

On emploie de 0 cc. 6 à 2 cc. d'eau oxygénée suivant la teneur en oxygène, de façon à dégager 6 à 8 cc. de gaz. Au chiffre lu on doit faire subir des corrections, corrections bien simplifiées par l'usage du baroscope et l'emploi d'une table à double entrée établie par l'auteur qui donne directement le volume corrigé.

P. M.

Note sur le dosage volumétrique du zinc. — E. PROTHERE (*Journ. Pharm.*, 1^{er} mai 1902, p. 419).

Dans les dosages volumétriques du zinc qui emploient le sulfure de sodium, on utilise ordinairement l'acétate de plomb comme indicateur de la fin de la réaction. Or, celle-ci n'étant pas très nette, par ce fait que l'acétate de plomb fait la double décomposition avec le sulfure de zinc existant dans la liqueur sans qu'il y ait excès de sulfure de sodium, l'auteur propose un réactif beaucoup plus sensible : l'émétique.

Il suffit de tremper un papier à filtrer dans une solution à 5 0/0 d'émétique, et de laisser sécher pour avoir toujours sous la main un réactif plus sensible que l'acétate de plomb.

P. M.

Dosage des alcaloïdes de la noix de kola et de son extrait fluide. — J. WARIN (*Journ. Pharm.*, avril 1902, p. 373).

L'auteur avait indiqué un procédé de dosage des alcaloïdes dans la kola, mais ses résultats ne le satisfaisant pas, il a repris son travail et est arrivé aux conclusions suivantes :

Il est nécessaire de mélanger soit la poudre de kola, soit l'extrait divisé non alcoolique avec la magnésie humide pour que celle-ci agisse efficacement; de plus, l'épuisement par le chloroforme est plus certain quand la masse est encore humide.

Au lieu d'un appareil Soxhlet pour faire l'épuisement, on peut se servir d'un flacon quelconque taré; il suffit de peser un poids connu de chloroforme et d'en prendre une partie aliquote après le traitement. Quant aux alcaloïdes bruts obtenus, on les purifie facilement en les traitant par l'acide chlorhydrique étendu, filtrant et rendant ammoniacal. On épuise alors par le chloroforme et le produit obtenu est pur.

P. M.

Action du bioxyde de sodium sur les métaux de la mine de platine. — LEIDIE et QUENNESSEN (*Journ. Pharm.*, avril 1902, p. 364).

Les auteurs ont reconnu que les métaux de la mine de platine sont susceptibles de s'attaquer facilement en les chauffant avec du bioxyde de sodium. Les métaux doivent être en mousse ou en limaille très fine, mélangés avec cinq ou six fois leur poids de peroxyde; on chauffe doucement au bec Bunsen jusqu'à ce qu'on ait une masse demi-fluide puis on laisse refroidir et on reprend par l'eau en se mettant en garde contre les projections. La fusion s'opère dans des vases en nickel; ce métal, bien qu'il soit attaqué, est un de ceux qui résistent le mieux et qui ne soit pas gênant par la suite. Dans l'attaque, l'osmium, le ruthénium, le palladium et l'iridium donnent des sels solubles dans l'eau, tandis que le platine et le rhodium donnent des produits insolubles mélangés avec de l'oxyde de nickel. On peut différencier chacun des métaux.

Un tableau donnant les caractères de ces métaux et la marche du traitement termine ce travail. P. M.

Un nouveau mode de préparation de l'oxygène. —

G. F. JAUBERT (*Ann. Chim. Analyt.*, mai 1902, p. 161).

Etant donné les nombreuses applications de l'oxygène pur, notamment en chimie analytique, M. G. F. Jaubert préconise l'emploi des peroxydes pour obtenir facilement un dégagement d'oxygène. Il utilise de préférence le produit industriel dénommé « oxylythe » qui est un peroxyde double de sodium et de potassium provenant de l'oxydation d'un alliage de sodium et de potassium dans un courant d'air sec. Il répond sensiblement à la formule NaKO^s et contient 29 0/0 d'oxygène actif pouvant être dégagé à l'état gazeux; il se présente sous la forme de pains cubiques agglomérés pesant environ 100 grammes.

Contribution à l'étude d'un alliage d'antimoine, d'étain et de cuivre renfermant du fer et du plomb. — M. PONTIO (*Ann. Chim. Analyt.*, mai 1902, p. 163).

5 gr. de métal sont dissous dans l'eau régale; on fait un litre, on prélève 100 cc., on évapore à 5 cc. puis on additionne de 50 cc. d'acide nitrique fumant et de quelques grammes de chlorate de potasse; on fait bouillir 25 minutes, on étend d'eau et on filtre après refroidissement; les oxydes d'étain et d'antimoine recueillis sont lavés à l'eau nitrique puis calcinés et pesés. On les traite par l'acide chlorhydrique (?), on précipite l'antimoine par une lame d'étain pur et on le pèse.

Quant au plomb, on le précipite par le sulfure de sodium et le transforme en sulfate. Le cuivre est dosé par électrolyse et le fer par précipitation par l'ammoniaque.

P. M.

Dosage électrolytique du vanadium. — P. TRUCHOT (*Ann. Chim. Analyt.*, mai 1902, p. 165).

L'auteur propose l'électrolyse pour doser le vanadium; voici le mode opératoire des essais effectués.

0,010 à 0,05 d'anhydride vanadique fondu avec du carbonate de soude, reprise par l'eau froide, acidification très faible par l'acide sulfurique (il se produit à ce moment une coloration jaune d'or caractéristique du vanadium). On fait bouillir, puis l'on rend *faiblement* ammoniacal et amène à 200 cc. environ. On électrolyse à 80-90° avec 0,3 ampère sous 2 volts à 2,5 volts pour une cathode de 80 décimètres carrés pendant 8 à 10 heures en ayant soin de maintenir le niveau du liquide par addition d'eau ammoniacale chaude. On lave le cône à l'eau puis à l'alcool et l'on calcine une demi-heure en flamme oxydante pour transformer l'hydrate d'oxyde de vanadium en anhydride vanadique V_2O_5 . On pèse de suite en maintenant dans un endroit sec pour éviter l'absorption d'eau.

Si la liqueur contenait du molybdène, il se déposerait en même temps que le vanadium, mais l'acide molybdique serait volatilisé pendant la calcination. P. M.

Analyse des minerais d'étain. — J. A. MULLER (*Ann. Chim. Analyt.*, mai 1902, p. 174).

En analyse métallurgique, on a besoin de résultats rapides et comparables, aussi la méthode suivante répond-elle à ces conditions. L'auteur réduit la cassitérite par un courant d'hydrogène pendant trois heures et déduit de la perte de poids la teneur en étain, teneur qu'on peut contrôler en dissolvant le métal dans l'acide chlorhydrique et dosage ultérieur à l'état d'oxyde en passant par le sulfure. Si le minerai contient d'autres métaux réductibles, il faut traiter par l'eau régale la matière réduite en poudre impalpable, puis par l'eau bouillante, par le tartrate neutre d'ammonium par l'ammoniaque, ce qui permet d'éliminer le cuivre, le plomb, le molybdène et le tungstène.

Pour la stannine, on calcine au rouge sombre, on oxyde par l'acide nitrique et on calcine de nouveau. Le résidu traité par l'eau régale contient outre l'oxyde d'étain une petite quantité de fer qu'on ne peut éliminer complètement, ce qui fausse le dosage effectué par perte de poids dans l'hydrogène; il est donc nécessaire de doser l'étain après la réduction ou par une autre méthode. P. M.

Dosage de l'étain par le procédé Leussen. — J. A. MULLER (*Ann. Chim. Analyt.*, mai 1902, p. 178).

Quand on dose l'étain au moyen d'une solution d'iode en solution alcaline, les résultats sont toujours un peu faibles, même en prenant toutes les précautions pour éviter une oxydation.

La solution chlorhydrique stanneuse est additionnée de tartrate double de sodium et de potassium, de carbonate de soude en poudre pour rendre alcalin, puis de la solution titrée d'iode jusqu'à coloration bleue de l'empois d'amidon.

La quantité trouvée par ce titrage avec toutes les précautions voulues n'a été que de 99,3 pour 100 environ sans que l'auteur ait pu découvrir la cause de ce chiffre trop faible. P. M.

Recherche et caractérisation des huiles siccatives et d'animaux marins dans les mélanges. — (*Revue de chimie analytique*, 15 février 1902).

Le réactif employé par M. Halphen est composé de 28 volumes d'acide acétique cristallisable, 4 volumes de nitrobenzine, 1 volume de brome. On prend 0 cc. 5 d'huile à essayer et 10 cc. de ce réactif. Seule entre toutes, l'huile de colza donne un trouble, et par le repos il se forme 2 couches distinctes. M. Halphen a reconnu que toute addition de 10 pour cent d'huile siccative ou d'animaux marins dans une huile ne donnant aucun précipité, est facilement reconnaissable, sauf pour l'huile d'œillette. La présence d'huile d'animaux terrestres plus délicate à observer, car le précipité est long à se former, il ne se produit d'abord qu'un trouble.

L.

Sur le dosage de l'azote. — (*Revue de chimie analytique*, 15 janvier 1902).

On utilise au laboratoire cantonal de chimie agricole de Genève un appareil préconisé par M. Chodat et dont M. Durand en donne la description dans ce numéro. Il consiste en un ballon en cuivre de 800 cc. de capacité qui communique avec le réfrigérant par l'intermédiaire d'un condenseur Kjeldahl-Stutzer. La première partie du dosage se fait comme d'habitude, il est cependant préférable de proscrire l'emploi du mercure comme oxydant et sa précipitation par l'hypophosphite de soude, le cuivre du ballon réduisant le précipité, et pendant la distillation un peu de mercure est entraîné dans l'acide titré. Il vaut mieux, si l'on utilise le mercure le précipiter par le sulfure de potassium, ou ce qui vaut encore mieux remplacer ce métal par le sulfate ou le bioxyde de cuivre.

L.

Notes pratiques pour l'analyse industrielle des gaz des hauts-fourneaux et gazogènes. — (*Revue générale de chimie pure et appliquée*, 12 janvier 1902).

M. Wencélius fait la description et le mode d'emploi d'un nouvel appareil utilisé au laboratoire des aciéries de Differdange pour l'analyse complète des gaz de hauts-fourneaux et gazogènes.

L.

Dosage de l'étain dans le fer-blanc. — R. JOB. — (*Journal of the Society of Chemical Industry*. Vol. XVII).

Dans une fiole de 200 cc. on verse 100 cc. d'HCl pur ($d = 1,2$), on ajoute un morceau de marbre 5 gr. et l'on ferme la fiole par un bouchon en liège perforé en communication avec une soupape Bunsen. Cinq ou six minutes après, on introduit dans l'acide une bande de 25 cmq. du fer-blanc à examiner prélevée dans le milieu de la feuille de l'échantillon.

La fiole est alors chauffée jusqu'à ce que l'attaque devienne active. Une fois la plaque presque dissoute, on ajoute un autre fragment de marbre qui amène aussitôt la dissolution complète de celle-ci et tandis que la vive effervescence du marbre se continue, on refroidit le flacon à 0°

aussi rapidement que possible. On remplit jusqu'à la marque avec de l'eau froide; on mélange le contenu dont on prélève 50 cc. que l'on titre avec une solution d'iode (dont 1 cc. = 0,00056 gr. d'étain).

Une solution d'iode fraîchement préparée répondant à ce titre est nécessaire pour ce dosage.

On prélève 50 cc. de la solution d'étain que l'on verse en ayant soin de tenir le bout de la pipette juste au-dessus de la surface du liquide afin d'éviter complètement l'oxydation par l'air: un peu d'empois d'amidon est ajouté et l'on fait le titrage avec la solution d'iode.

Dosage du soufre dans le charbon. — E. LUCCHESI. (*Gazzetta Chimica Italiana*. Vol. XXIX).

1 gr. de l'échantillon est mélangé avec 4 gr. de bioxyde de manganèse, 1 gr. de permanganate de potasse et 2 gr. de carbonate de soude dans un creuset en platine que l'on chauffe d'abord lentement et ensuite jusqu'à ce que le fond soit rouge. La masse refroidie est jetée dans une capsule contenant 100 à 200 cc. d'eau acidulée avec l'acide nitrique.

On porte à l'ébullition et après filtration le sulfure est précipité à l'état de sel de baryte.

Dosage du zinc dans les minerais de fer. — FLATH. (*Chemiker Zeitung*. Vol. XXV. Année 1901).

Dissoudre 3 à 5 grammes du minerai en poudre dans acide chlorhydrique et diluer avec 150 cc. à 200 cc. d'eau et de l' AzH_3 en léger excès: on ajoute 15 cc. d'acide acétique glacial et l'on fait passer le courant d' H_2S . A côté de quelques traces de fer le précipité contient le zinc, le cuivre ou le plomb qui peuvent se trouver dans le minerai. Les sulfures sont lavés sur un filtre avec de l'eau contenant un peu d' H_2S et ensuite dissous dans l'eau régale. La solution est additionnée de 10 cc. d'acide sulfurique dilué, évaporée; le résidu dissous dans 100 cc. d'eau et le cuivre précipité en faisant bouillir avec 10 à 15 cc. d'une solution d'hypo-sulfite de soude au 1/10. Le filtrat est mis à bouillir avec 5 cc. d'acide nitrique, évaporé à un faible volume et maintenant débarrassé du fer par une double précipitation par l'ammoniaque et le brome. Le zinc est finalement titré dans la solution ammoniacale comme d'ordinaire.

L'extraction de l'huile et des matières grasses. — Description de l'Extracteur universel de Joseph Merz par M. KASSLER. — (*Schweizerische Zeitung und Revue über die Harz, Fett und Oelindustrie*, janvier 1902, nos 1 et 2, pages 3, 4, 23, 24, 25 (avec planches)).

Les essais d'or et d'argent au bureau des essais de New-York. — 15 février 1902. *Scientific american*

Le directeur-gérant: Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNÉOUD & Co.