

REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

N° 155

TOME XIII

NOVEMBRE 1902

LA GLYCÉRINE ET SON RAFFINAGE

par M. STEFFAN (1)

On distingue dans l'industrie deux espèces de glycérines brutes, très différentes d'origine et de propriétés : la glycérine brute proprement dite qu'on obtient en faisant agir la vapeur d'eau sur l'eau glycéroïque provenant de la saponification des corps gras neutres et la glycérine de lessive que l'on extrait des lessives salées sur lesquelles surnage le savon. La première possède une coloration allant du jaune clair au brun foncé ; elle est d'une épaisse consistance comme les matières grasses dont on l'extrait. La méthode de la saponification joue aussi un certain rôle à ce point de vue ; la glycérine brute est plus ou moins propre, suivant que la saponification a été faite avec de la vapeur très détendue, de la magnésie, de la chaux ou de l'acide sulfurique.

On la livre à 28° Baumé, soit un poids spécifique de 1,230 et elle possède suivant son origine et le travail préalablement subi une teneur en cendres de 0,1 à 2 0/0 ; le résidu est généralement formé de sels de chaux ou de magnésie ; la teneur en glycérine pure varie de 80 à 85 0/0. La plupart des usines vendent leur glycérine brute à des raffineries ; celles qui la raffinent elles-mêmes sont en grande minorité. La glycérine alcaline qu'on obtient par action de la

vapeur sur les lessives, opération qu'on effectue dans des chaudières, ou, ce qui est préférable, dans des appareils à vide, est bien plus impure que la première glycérine que nous avons mentionnée. C'est un produit très épais, coloré en brun plus ou moins foncé. On la vend avec une teneur de 80 0/0 de glycérine brute, soit une densité de 1,30 ou 33° Baumé. Elle est naturellement d'une moindre valeur que la glycérine brute proprement dite ; aussi se vend-elle moins cher. Sa teneur en produits chlorés, qu'une seule distillation peut éliminer facilement rend son raffinage difficile. Les divers procédés d'élimination du chlore ne conduisent jamais à un résultat avantageux ; il convient cependant de mentionner le procédé d'absorption par la chaux de Fleming, à Cologne.

Dans le raffinage de la glycérine brute, le but principal, au point de vue technique, est l'élimination des éléments qui donnent les cendres et la coloration ; l'odeur et consécutivement la teneur en matières organiques ont ici moins d'importance bien qu'on exige pour les travaux pharmaceutiques un produit inodore et chimiquement pur.

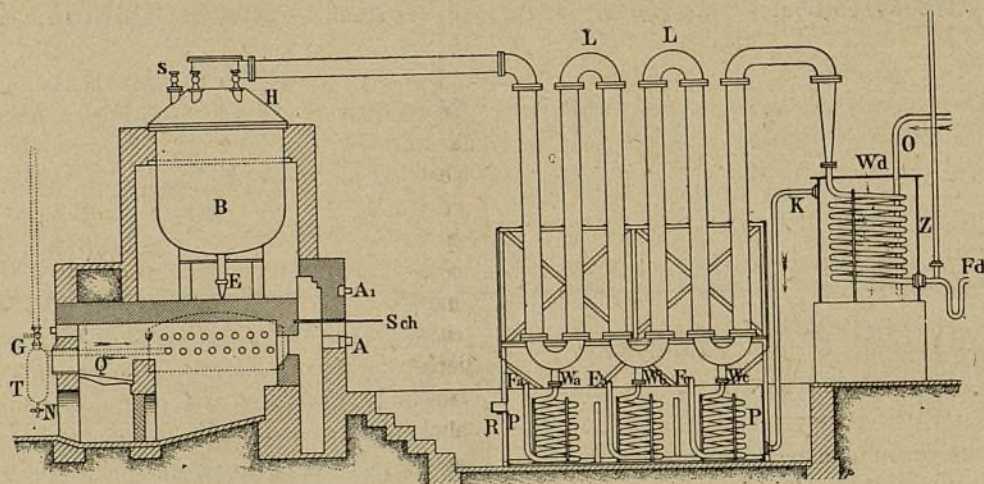
Parmi les procédés de raffinage, il faut mentionner : le raffinage en présence de chaux, où l'on traite la glycérine brute, suivant sa nature, par 1 à 5 0/0 de chaux ; on filtre ensuite, ce qui rend la couleur plus claire. Le traitement par le charbon au rouge conduit au même résultat, il est à remarquer

(1) *Seifensieder Zeitung*, 25 décembre 1901.

que l'action est d'autant plus considérable que le charbon est plus divisé et plus pur (exempt de fer). Le meilleur résultat s'obtient avec le charbon d'os (noir animal, spodium), sur lequel on fait passer la glycérine chaude sortant de réservoirs qu'on remplit ensuite avec le produit filtré. On a ainsi une glycérine incolore de moindre teneur en cendres; ainsi la teneur en calcaire a complètement disparu; mais l'odeur subsiste. Aussi ces méthodes de raffinage ont-elles trouvé peu d'applications pratiques.

En effet, une distillation obtenue par l'action de la vapeur surchauffée conduit à un résultat bien plus

rapide et radical. Dans ce qui va suivre, je n'entrerais pas plus à fond dans l'exposé des méthodes de raffinage précédemment employées; je voudrais ici décrire un appareil fort bien conçu, en vue de la distillation des glycérines brutes, c'est celui qu'expose la Société Wegelm et Hubner. Beaucoup de fabriques évaporent la glycérine brute de 28° à 30° Baumé dans un appareil à vide avant de la soumettre à la distillation; on distille ensuite à part la lessive glycérineuse. L'appareil de distillation se compose de trois parties: l'alambic proprement dit, en fonte, relié au chapiteau par des vis et garni d'anneaux d'amiante; le



Appareil de distillation Wegelm et Hubner.

surchauffeur, également en fonte, et l'appareil réfrigérant. Ce dernier, en cuivre, est constitué par un réfrigérant à courant d'air et un réfrigérant à circulation d'eau. Dans un certain nombre d'appareils de distillation, l'alambic et le surchauffeur sont en cuivre; je considère cependant les appareils en fonte comme les plus durables bien qu'ils exigent plus de chaleur. L'alambic B est entouré de maçonnerie et sa partie inférieure est baignée par les gaz du foyer; avec le chapiteau H venues de fonte se trouvent trois tubulures: l'une sert à l'introduction de la glycérine brute; dans la seconde se trouve un pyromètre qui permet à chaque instant de se rendre compte de la température dans l'alambic; la troisième sert à placer un flotteur; une échelle placée sur le prolongement de cette tubulure permet l'observation du niveau du liquide contenu dans l'appareil. Sous l'alambic, directement en arrière du foyer, se trouve le surchauffeur U; ce dernier se compose d'une double rangée de tubes en fonte solidement établis, reliés entre eux et disposés de telle sorte que leurs joints de raccordement soient extérieurs au foyer.

En plan, ils figurent deux lignes ondulées afin de présenter la plus grande surface possible pour le surchauffement de la vapeur. Celle-ci arrive en D; son introduction est réglée par le robinet G; T est une chambre de vapeur où peut également se rassembler, au début de l'opération, l'eau condensée qu'on peut évacuer par le robinet N. La vapeur traverse d'abord le surchauffeur U et passe par le cuisard E et un plateau percé de sept trous vissé au fond de l'alambic pour arriver dans celui-ci. Les gaz du foyer circulent d'abord sous le réchauffeur, baignent ensuite le reste de l'alambic et se rendent à la cheminée par le conduit de fumées. Q est la grille, Sch, un registre qui permet de régler le tirage; A et A₁ des regards emprisonnés dans la maçonnerie par des plaques de fer et qui permettent de se rendre compte du fonctionnement du surchauffeur, de la partie de l'alambic baignée par des flammes et des accidents éventuels. Latéralement, et venue de fonte avec le fond de l'alambic, se trouve une tubulure munie d'un robinet servant à l'évacuation des résidus poisseux à la fin de la distillation. A la

suite du chapiteau vient s'adapter l'appareil réfrigérant ; celui-ci consiste dans le réfrigérant à air L formé de longs tuyaux en cuivre disposés en tuyaux d'orgue, et terminés à leurs jointons inférieures par trois serpentins ; ces derniers, W_a , W_b , W_c , plongent dans un réfrigérant à eau chaude. Enfin, l'appareil se termine par le réfrigérant à eau froide W_d . L'eau froide arrive en O dans le réservoir Z où se trouve le serpent W_d ; elle s'échauffe au contact de la vapeur même qu'elle condense, sort en K, arrive chaude dans le réservoir Poù plongent les trois serpentins W_a , W_b , W_c ; elle détermine dans ceux-ci la condensation de la glycérine proprement dite et s'écoule par l'orifice R. Les produits de la condensation s'en vont par F_a , F_b , F_c , F_d ; C sert à se rendre compte de l'état de la condensation ; une réfrigération insuffisante donne lieu à des vapeurs nauséabondes, surtout à la fin de la distillation. Aussi, fera-t-on bien de prolonger le tuyau C au-dessus de la toiture.

La distillation s'effectue de la manière suivante : on remplit l'alambic aux deux tiers, la moitié du contenu étant constituée par de la glycérine fortement mousseuse ; ce remplissage se règle facilement à l'aide du flotteur. Puis on allume les feux et on laisse pénétrer la vapeur. On peut également échauffer l'alambic avant le remplissage et y introduire la glycérine également chauffée. Aussitôt que le pyromètre indique 280° centigr., la distillation commence, et on remarque, à la douceur du goût que possède le produit de la distillation, que la glycérine commence à distiller. Les premiers produits recueillis sont dilués et colorés ; on les soumet de nouveau à l'action de la vapeur. En réglant convenablement le chauffage et l'introduction de vapeur, ce qui dépend de la capacité et des dimensions de l'appareil de distillation, on peut régler la distillation et obtenir des produits plus clairs et plus concentrés ; on arrive ainsi à avoir comme produit de distillation de la glycérine absolument limpide, marquant 30° en F_a , 28° en F_b , 25° en F_c , tandis que dans la tubulure F_d se condense, sous l'action du réfrigérant à eau froide, la glycérine diluée qu'on devra repasser à la concentration.

Suivant les dimensions de l'appareil et la capacité de l'alambic on peut ainsi distiller 60 à 200 quintaux de glycérine tout en s'occupant des autres opérations de l'industrie en question. La qualité de la glycérine brute intervient également dans la durée de l'opération et la quantité qu'on peut traiter chaque fois. Quand la quantité voulue de glycérine a passé à la distillation on pousse celle-ci à part. Les

produits qu'on obtient alors sont de nouveau colorés et doivent être mélangés à de la glycérine brute fraîche. Tout le résidu reste dans l'alambic sous forme d'une poix goudronneuse qu'on vidange et qu'on livre aux fabriques de cirage. La glycérine obtenue par distillation doit être exempte de sels de chaux et de magnésie, de chlorures et de substances organiques. Cependant, pour les préparations pharmaceutiques, elle doit subir encore une distillation.

Ch. O. M.

FABRICATION DU SAVON MARBRÉ

Nous trouvons dans plusieurs numéros de la *Seifensieder Zeitung* des articles intéressants sur la fabrication du savon marbré. Cette fabrication n'est pas une chose aisée, particulièrement pour la jeune génération des savonniers et souvent ceux-ci en font à leurs dépens l'expérience désagréable ; même des hommes expérimentés en la matière émettent quelquefois des doutes sur l'infailibilité de leurs recettes et souvent, en dépit de l'usage de matières de première qualité et de toute leur attention dans la fabrication, il leur arrive des insuccès. Cette fabrication est une cause continuelle d'inquiétude pour le savonnier parce que l'apparence du savon doit être exactement celle que le public désire et qu'un léger changement dans l'aspect extérieur est un grave inconvénient. Le nom de ce produit implique pour l'acheteur une certaine apparence, et cette apparence (ne juge-t-on pas sur l'apparence dans bien des cas) est pour lui un critérium de qualité. Plusieurs points nécessitent l'attention et en première ligne la pureté et la fraîcheur des matières grasses employées ; en outre toutes les autres matières entrant dans la fabrication de bonne qualité, car les meilleures recettes et la plus grande attention ne peuvent rien contre l'infériorité des matières premières.

La cause d'insuccès pour beaucoup de mécomptes réside surtout dans une saponification imparfaite, et tant qu'on ne s'est pas assuré de ce point, on ne doit ajouter ni carbonate, ni sel marin.

Les recettes pour faire le savon marbré sont nombreuses, et chaque savonnier estime que la sienne propre est la meilleure et ne peut être comparée aux autres. On peut l'admettre, et cela se justifie d'ailleurs par l'expérience et les résultats, mais cela ne prouve pas que d'autres recettes ne puissent être également bonnes, peut-être même meilleures, et un

essai n'a jamais fait de tort à personne. Voici quelques formules, parmi les meilleures; les deux premières donnent un rendement de 350 0/0.

I

Huile de palme.....	138
Suif.....	12
Lessive de soude à 20°.....	180
Carbonate de potasse à 33°.....	75
Solution de sel marin à 24°.....	75
Solution de sel marin à 20°.....	45

II

Huile de palme.....	150
Lessive de soude à 20°.....	180
Carbonate de potasse à 33°.....	75
Solution de sel marin à 24°.....	75
Chlorure de potassium à 20°.....	40

Pour colorer ces savons on emploie :

Bleu (environ).....	0,500
Lessive de soude à 20°.....	2
Verre soluble.....	5
Eau.....	2

Voici une troisième recette qui donne un rendement de 450 0/0, c'est-à-dire 450 kilog. de savon pour 100 kilog. de graisse.

Huile de palmiste.....	495
Lessive de soude à 30°.....	247
Carbonate de potasse calciné (89-96 0/0).....	70
Carbonate de soude.....	70
Eau.....	400
Sel marin à 24°.....	495

Pour colorer ce savon on emploie :

Bleu.....	0,400
Soude à 17°.....	1,750
Verre soluble.....	4,500
Eau.....	1,750

Si l'on désire obtenir une coloration jaune comme fond on ajoute 5 0/0 de palme brut et 25 0/0 de palme blanchie et on obtient de cette façon une teinte très plaisante.

Si la teinte n'est pas bien blanche, une petite quantité de graisse d'os peut être ajoutée; dans ce cas, cette graisse est d'abord fondue dans la cuve, puis on ajoute la soude, puis la potasse; c'est seulement lorsque la masse est chauffée à 200° F., soit 105-110° C. que l'on introduit graduellement la solution de sel en brassant.

Il est nécessaire de faire un mélange bien homo-

gène et toutes les méthodes qui arrivent à ce résultat sont bonnes. La mousse doit être retirée après que le savon a reposé pendant quelque temps. On prélève alors un échantillon de 20 kilogs auquel on ajoute la quantité proportionnelle de lessives recommandées dans la recette. Si le savon montre de légers flocons dans la cuve et après une demi-heure, de légères rides à la surface, il faut y ajouter une bonne quantité de lessive, et si maintenant le savon prélevé avec une spatule forme de petits cristaux c'est qu'il n'y a pas encore assez de lessive. Si après une demi-heure l'échantillon reste tout à fait bleu, il faut ajouter dans la masse, en agitant bien, quelques kilog. d'huile de palme; on laisse reposer une demi-heure et on prélève un second échantillon, que l'on additionne, comme le premier, de la quantité proportionnelle de lessive; on procède ainsi, par tâtonnements, jusqu'à ce qu'on obtienne l'effet de marbrure désiré. Le savon doit être moulé à une température de 150° F., soit 85° C. au plus, et les moules en bois sont bien préférables à ceux de fer; ces derniers absorbent beaucoup plus de la chaleur du savon et en perdent beaucoup plus par rayonnement que les parois de bois, et ne produisent pas aussi bien l'effet désiré. Les moules en fer ne doivent pas contenir plus de 800 kilog. et ceux de bois plus de 1.000 à 1.100 kilog. Après que les moules ont été recouverts, le savonnier doit attendre une demi-heure, puis se rendre compte si la formation de la marbrure se fait dans de bonnes conditions, et si la marbrure vient bien, il doit les recouvrir et attendre que le savon soit parfaitement refroidi.

En suivant de point en point cette méthode, les résultats qu'on obtiendra seront particulièrement satisfaisants.

A. EMMEL.

L'épaississement des peintures au minium

Par M. CLARE H. HALL (1).

L'épaississement, phénomène que les Anglais appelle le *livering* qui se produit lorsque les peintures au minium sont additionnées d'une quantité appréciable de résine, est une cause très grave de désagréments pour les peintres et les fabricants d'outillage agricole qui recouvrent les outils d'un vernis au minium préventif de la rouille. La gomme *Kauri* produit le même phénomène, mais à un degré moindre. Cette action particulière est très marquée pour

(1) *Oil Paint and Drug Reporter*, New-York, 29, 9, 1902, Page 30-A.

le minium de plomb et de moins en moins pour l'orangé minéral et certains articles importés d'Amérique, dans lesquels il peut ne se produire qu'au bout de plusieurs semaines. Un certain nombre de firmes fabriquent maintenant des huiles spéciales dites *Gloss oils* qu'elles prétendent ne pas donner lieu au *livering* de la peinture au minium, mais ces produits ne donnent pas satisfaction.

Les fabricants d'appareils agricoles ont cherché à résoudre la question de plusieurs façons; ils ont d'abord préconisé l'emploi de l'orangé minéral américain qui est maintenant vendu très bon marché et qui mélangé à certains vernis, et employé sans trop arder est d'un assez bon usage, puis, ils ont rejeté le vermillon qui renferme l'oxyde rouge de plomb et lui ont substitué le rouge permanent additionné d'un peu d'oxyde de zinc pour lui donner plus de corps.

Aucune de ces deux méthodes ne donne satisfaction complète; la première parce que l'orangé minéral n'est pas toujours identique à lui-même et que beaucoup d'échantillons sont sujets au phénomène de l'épaississement, la seconde parce qu'il a été reconnu qu'il est très difficile de donner à la peinture, ce qu'en terme de métier on appelle le *corps* voulu, sans l'usage de l'oxyde de plomb.

La cause de l'épaississement serait intéressante à connaître, jusqu'à présent elle n'a pas été dévoilée. Des essais entrepris par l'auteur montrent que l'oxyde de plomb, PbO ou litharge, ainsi que la chaux qui se rencontre comme impureté en sont les agents principaux. Le fait d'expérience que les orangés de haut degré sont peu sujets à cette altération peut conduire à cette opinion que le $Pb^{+}O^{+}$ ne peut la causer, tandis que les impuretés, parmi lesquelles la litharge PbO , ou tout autre oxyde que PbO^{+} qui coexistent dans le minium en sont les agents actifs. L'impossibilité d'obtenir l'oxyde salin $Pb^{+}O^{+}$ à l'état de pureté absolue fait qu'il est à peu près impossible de confirmer cette opinion.

En ajoutant à la peinture une petite quantité d'eau, l'épaississement est beaucoup plus rapide ce qui permet de supposer que l'eau y joue un rôle considérable. D'autre part, les sels de plomb solubles ou insolubles dans l'eau tels que blanc de plomb, chlorure, nitrate, ne causent pas l'épaississement de même que le zinc pur, l'oxyde de fer ni le peroxyde de manganèse. L'oxyde de plomb ou de zinc sublimés ont au contraire une action très rapide qui cause le *livering* en quelques minutes. En un mot les substances neutres sont sans actions, les substances basiques sont

au contraire très actives. Mais pour agir, il faut que ces substances soient solubles dans l'eau, ce qui explique l'action accélérante de cette dernière substance. On peut alors expliquer le *livering* par une véritable saponification de la résine, au moyen de l'oxyde de plomb (légèrement soluble dans l'eau) et par la chaux qui se rencontre comme impureté. Partant de ce principe, si l'on parvenait à absorber l'eau en présence, on devrait pouvoir empêcher l'épaississement de la peinture au moins dans une large mesure.

Tel est le raisonnement tenu par l'auteur qui s'est trouvé ainsi conduit à essayer l'action du chlorure de calcium sec sur un mélange de litharge et de *Gloss oil*. Tandis que l'épaississement avait lieu précédemment en 5 minutes, après addition de 10 0/0 de $CaCl^2$ finement pulvérisé, il ne se produisait plus qu'au bout de trois semaines. En poursuivant dans cette voie on a trouvé que 5 0/0 de $CaCl^2$ séché à haute température suffit pour retarder de cent fois sa durée, le temps d'apparition du *livering*.

C'est ainsi qu'un minium commercial qui se prenait en masse en moins d'une heure avec une *Gloss oil* se conservait parfaitement pendant trois semaines avec une addition de 5 0/0 de $CaCl^2$. L'auteur estime donc que cette méthode doit donner de bons résultats, sauf lorsque l'on veut préparer des vernis que l'on doit conserver fort longtemps.

En résumé le phénomène du *livering* est dû à l'action de l'oxyde basique de plomb PbO , sur la résine qui saponifie celle-ci et donne naissance à du résinate de plomb. Les sels neutres se montrant sans action, c'est que la présence d'une substance basique est nécessaire, comme dans la saponification de la résine par la soude caustique. L'épaississement final, en présence de $CaCl^2$ est considérablement retardé, mais quelque grande que soit son affinité pour l'eau, il ne peut s'emparer de toute l'humidité car l'oxyde de plomb PbO a également une légère affinité pour celle-ci. L'humidité se divise donc en portions inégales proportionnelles aux affinités qui la sollicitent. La saponification de la résine peut ainsi s'amorcer; puis se poursuivre par un processus lent mais continu, l'eau étant nécessaire à la réaction, mais remise en liberté après son accomplissement.

Pour que l'on puisse se prononcer d'une manière certaine et dire si oui ou non cette méthode peut donner de bons résultats industriels, il faudrait nécessairement faire des essais plus en grand. L'auteur a fait un grand nombre d'essais en petit, sur les peintures les plus variées et toujours avec succès et il a

grande confiance dans l'efficacité de cette méthode. Le fait que le chlorure de calcium est soluble dans l'eau ne doit pas être un sujet de crainte. On sait que beaucoup de peintures renferment de 2 à 5 0/0 de matières solubles dans l'eau et donnent toute satisfaction à l'usage. Protégé comme il l'est par le vernis, il est peu probable que l'eau extérieure puisse agir sur le CaCl_2 .

Ch. F.

LES MATIÈRES COLORANTES NATURELLES

II. Matières colorantes bleues

Si nous laissons de côté l'indigo, dont M. Chereffsky s'est spécialement occupé dans cette *Revue*, il nous reste dans ce groupe à parler simplement du campêche.

L'usage du campêche, en teinture, comme celui du bois rouge, remonte à plusieurs siècles mais les données relatives au principe colorant qu'il renferme sont beaucoup plus récentes. Le bois de campêche ou bois bleu du commerce est le cœur, dépouillé de l'écorce et de l'aubier, du tronc de l'hématoxylum campechianum, originaire de l'Amérique centrale et cultivé aux Antilles.

Le principe actif est l'hématoxyline $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^6$ qui possède par elle-même un faible pouvoir colorant, mais qui est susceptible de s'oxyder en donnant un colorant intense, l'hématéine.

Nous ne donnerons pas d'indications sur l'utilisation dans l'industrie du campêche, soit sous forme de décoction de bois, soit sous forme d'extraît, qu'il nous suffise de rappeler que la consommation de ces matières paraît plutôt subir une marche ascendante. Elle a passé de 58.400 tonnes, moyenne des années 1885-89, à 63.200 tonnes, moyenne des années 1895-99 (1).

Quant à la constitution de l'hématoxyline et de l'hématéine, si elle n'est pas encore complètement établie, sa détermination a fait l'objet de nombreux travaux que nous allons tenter de résumer.

L'hématoxyline correspond à la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^6 + 3\text{H}_2\text{O}$. Elle fond entre 100 et 120° en devenant anhydre. L'hématoxyline renferme 5 groupes OH, elle peut fournir des éthers tétra et pentaméthylque et un dérivé pentacétylé. Les produits d'oxydation sont analogues à ceux fournis par la brésiline ou ses dérivés ainsi que le montre le tableau suivant.

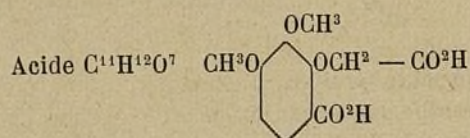
(1) Guillet, *R. de Ch. ind.*, t. XI, p. 325, 1900.

Produits d'oxydation par le permanganate de potasse dans diverses conditions :

La tétraméthylhématoxyline donne :

Acide métahéminique ;

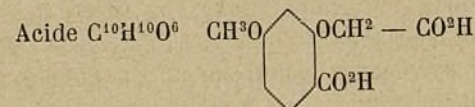
Acide bibasique $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^6 (\text{CO}^2\text{H})^2$;



La triméthylbrésiline donne :

Acide métahéminique ;

Acide bibasique $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{O}^5 (\text{CO}^2\text{H})^2$:



Les halogènes ne donnent de dérivés stables de l'hématoxyline que si la molécule renferme des groupes acétyles. On a pu préparer ainsi un dérivé monobromé et un dérivé tétrabromé, tous deux pentacétylés.

Au contact de l'air, l'hématoxyline se transforme en hématéine $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6$. En opérant en solution ammoniacale on obtient un sel qu'on traite par l'acide acétique à chaud. L'hématéine obtenue est purifiée par des lavages à l'acide acétique et à l'eau.

Les cristaux d'hématéine possèdent un reflet métallique vert jaunâtre. Ils sont anhydres et se dissolvent très difficilement dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique.

Les solutions alcalines sont fortement colorées.

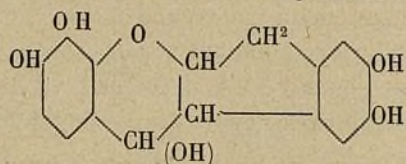
Sous l'influence des acides, l'hématéine se transforme en un isomère, l'isohématéine, poudre amorphe à reflets verdâtres qui teint le coton avec plus d'intensité que l'hématéine et donne des nuances différentes.

Par oxydation de l'hématoxyline ou de ses dérivés, au moyen de l'acide chromique en solution acétique, on obtient des dérivés de la déhydrohématoxyline. On a préparé ainsi la tétraméthyldéhydrohématoxyline qui par étherification, a fourni la pentaméthyldéhydrohématoxyline $\text{C}^{16}\text{H}^5\text{O}(\text{OCH}^3)^5$ fondant à 160-163° et par acétylation a donné la tétraméthylacétylhématoxyline fondant à 190-192°.

L'hématoxyline fournit par pyrogénéation de l'acide pyrogallique et de la résorcine. Elle se décompose en présence de potasse fondante avec formation d'acide pyrogallique et d'acide formique.

Ces réactions et les analogies déjà signalées qui

existent entre la brésiline et l'hématoxyline ont porté Perkin à attribuer à ce dernier corps la formule.



Cette formule ferait de l'hématoxyline un dérivé de la brésiline par substitution d'un groupe oxydrile à un atome d'hydrogène du noyau benzopyrone, ce qui est conforme aux données expérimentales tout en dépendant de la constitution de la brésiline qui n'est pas encore nettement établie.

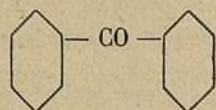
Rappelons, en terminant, que l'on trouve dans le commerce, sous le nom de *substitut d'indigo*, un produit employé dans la teinture de la laine et l'impression du coton et qui est constitué par un mélange de campêche oxydé et d'acétate de chrome.

III. — Matières colorantes jaunes

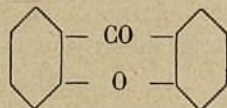
Les matières colorantes jaunes ont été, dans ces dernières années l'objet de travaux importants qui ont permis de déterminer, dans, un grand nombre de cas leur constitution et même de réaliser la synthèse de quelques-unes d'entre elles.

Ces matières se rattachent à trois substances considérées comme types, et qui sont :

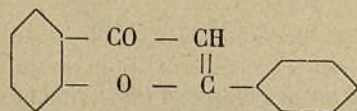
1° la cétone



2° la xanthone



3° la phénopyrone ou flavone



Parmi les matières colorantes jaunes, se rattachant à ces trois groupes on peut citer : pour le premier groupe, la maclurine, principe colorant du bois jaune ; pour le second groupe, quelques matières d'une importance secondaire, parmi lesquelles le jaune indien, enfin pour le troisième groupe, incontestablement le plus riche, la chrysrine, la lutéoline, la quercétine, la rhamnétine, la fisétine, le morin et d'autres encore mais d'un intérêt industriel à peu près nul.

Enfin dans un quatrième groupe nous rangerons les matières colorantes jaunes de constitution inconnue ou peu connue.

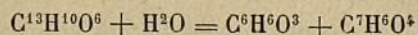
1er groupe

Le groupement cétonique $R - CO - R'$ est un bon chromophore à condition que l'un des deux radicaux R, R' qui doit être aromatique soit substitué et renferme deux groupes OH en ortho, quelle que soit d'ailleurs la position de ces OH par rapport au groupe CO.

MACLURINE

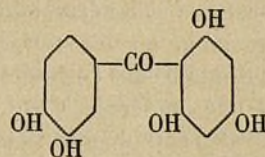
La *maclurine*, l'un des principes colorants du bois jaune où elle accompagne le *morin*, a pour formule $C^{13}H^{10}O^6$ (1).

MM. Ciamician et Silber (2) ont dédoublé la maclurine en acide protocatéchique et phloroglucine d'après l'équation :



D'autre part, MM. Hlasiwetz et Pfaundler (3) ont préparé un dérivé pentacétylé et MM. König et Kostanecki (4) un dérivé pentabenzoylé.

En admettant la présence d'une fonction cétonique on en conclut que la maclurine est une penta-oxybenzophénone ayant vraisemblablement une constitution exprimée par la formule



L'intérêt industriel du bois jaune réside actuellement dans ce fait que par copulation avec des amines au préalable diazotées il permet d'obtenir toute une série de couleurs variant du jaune orangé au brun foncé.

En particulier le produit résultant de l'action du sulfate de diazobenzène sur la maclurine en solution alcaline se présente en longues aiguilles rappelant l'alizarine (5).

On trouve dans le commerce un colorant connu sous le nom de *jaune pour laine* ou *fustine patentée* qui n'est autre qu'un copulé d'extrait de bois jaune et de chlorhydrate de diazobenzène. Cette matière donne sur laine des teintes solides à la lumière.

(1) Hlasiwetz et Pfaundler, *Ann. der chem.* 127-352.

Benedikt et Pfaundler, 185-117.

(2) Ciamician et Silber, *Ber.* 27-1627.

(3) Beilstein (3) 435.

(4) *Liebig's, Ann.*, 175-114.

(5) Bedford et Perkin, *Chem. Soc.*, 67-633.

2^e groupe

La *xanthone* n'est pas une matière colorante, son dérivé dihydroxylé lui-même, l'*euxanthone*, n'est pas davantage doué du pouvoir tinctorial.

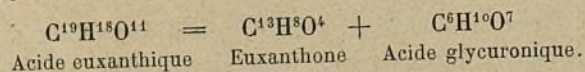
Mais sa combinaison avec l'acide glycuronique, appelée *acide euxanthique*, est le principe colorant d'une substance utilisée en peinture sous le nom de jaune indien.

La racine de gentiane (*gentiana lutea*) qui fut autrefois employée en teinture, doit ses propriétés tinctoriales à la *gentisine*, éther monométhylque de la *gentiséine* ou *oxyeuxanthone*.

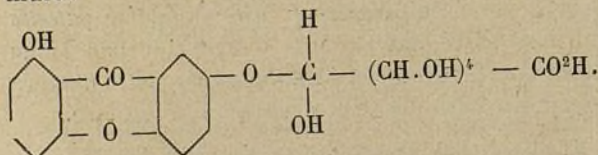
Le *jaune indien* ou *purree* originaire de l'Inde est une matière provenant de l'urine de vaches auxquelles on fait manger des feuilles de manglier (*Rhizophora mangle*). Cette urine chauffée fournit un dépôt qui recueilli, roulé en boules et séché constitue le jaune indien.

Le produit bien préparé renferme 50 0/0 environ d'acide euxanthique à l'état de sel de chaux et de magnésie. Il est souvent aigré et renferme alors un mélange d'euxanthone et d'acide euxanthique.

Pour extraire l'acide euxanthique $C^{19}H^{18}O^{11}$ on traite, par HCl dilué, le jaune indien préalablement épuisé par l'eau bouillante; le résidu est repris par une solution de carbonate d'ammoniaque qui donne un sel ammoniacal que l'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique. L'acide mis en liberté est purifié par cristallisation dans l'alcool. Chauffé à 130°, cet acide perd une molécule d'eau et donne un anhydride, $C^{19}H^{16}O^{10}$, si on le porte à la température de 160-180°. Seul ou en présence d'acide sulfurique concentré il se décompose avec production d'euxanthone. Enfin à 140° en présence d'eau ou d'acide sulfurique étendu, il se scinde en euxanthone et acide glycuronique.



Ce dédoublement permet de concevoir pour l'acide euxanthique une constitution que représente la formule :



L'euxanthone a été préparée synthétiquement par Groëbe (1) en condensant, en présence d'anhydride acétique, l'acide hydroquinone carbonique avec

(1) Groëbe, *Annalen*, 254-298.

l'acide β -résorecylique puis par Kostanecki et Nessler (1) en condensant l'acide hydroquinone carbonique avec la résorcine.

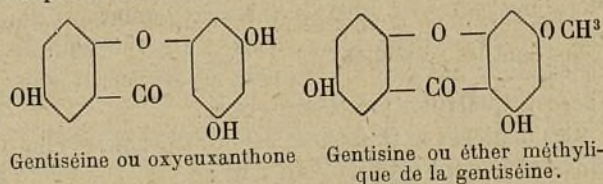
Toutes les benzophénones hydroxylées qui renferment deux groupes OH en ortho vis-à-vis du groupe CO sont capables de donner des xanthes par anhydrisation.

On a préparé un grand nombre de dérivés de la xanthone, par condensation d'oxyacides avec des phénols polyvalents, mais ces colorants n'ont aucun intérêt pratique.

En ce qui concerne la gentiane nous rappellerons seulement qu'on a réalisé synthétiquement la *gentiséine* en condensant, en présence d'anhydride acétique, l'acide hydroquinone carbonique (acide gentisique) avec la phoroglucine.

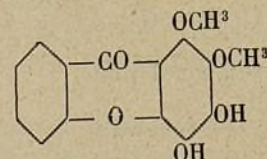
Par l'action de l'iodure de méthyle, en présence de potasse, on a obtenu la *gentisine*.

Les propriétés générales de la gentisine et de la gentiséine tendent à faire admettre pour ces deux corps les formules :



Enfin signalons ce fait curieux : la gentisine-diazo-benzène est absolument dépourvue de pouvoir tinctorial.

On peut encore signaler comme se rattachant à ce groupe la *datiscétine*, matière colorante du *datisca cannabina* employée autrefois en France pour la teinture de la soie. On lui attribue la formule :

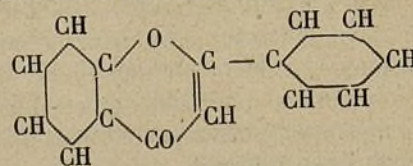


qui n'est pas encore établie d'une manière définitive.

3^e groupe

Ce groupe est le plus important de la série.

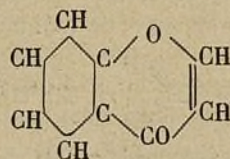
Il renferme un certain nombre de matières colorantes, dérivées de la flavone ou phénylphénopyrone,



(1) Kostanecki et Nessler, *Berichte*, 24, 3983.

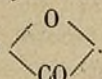
dont les principales sont : la lutéoline, la fisétine, la quercétine, la rhamnétine et le morin.

M. Kostanecki a donné le nom de chromone au composé :



qui a été récemment préparé par MM. Ruhemann et Stapleton en partant de l'acide phénoxyfumérique.

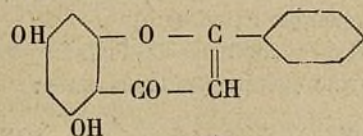
La flavone n'est ni colorante, ni colorée. Son chromophore paraît être le groupe



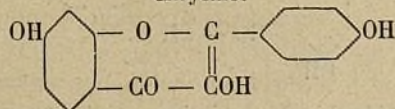
Pour qu'un dérivé de la flavone devienne un colorant il faut y introduire au moins deux groupes OH jouant le rôle de chromogènes.

Tous les colorants de cette série, sauf la fisétine, renferment un de ces groupes OH, en ortho par rapport au groupement CO. Cet OH résiste à la méthylation, mais peut être acétylé.

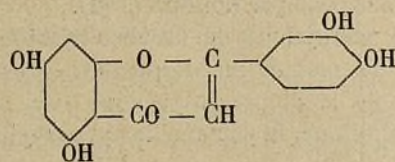
Les formules de constitution actuellement adoptées sont les suivantes :



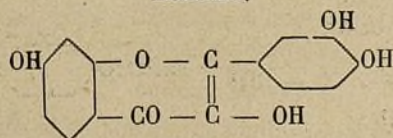
Chrysin.



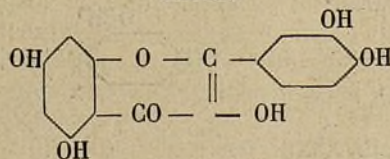
Apigénine.



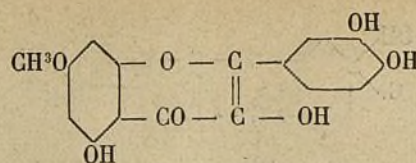
Lutéoline.



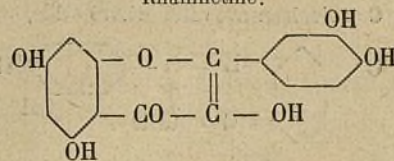
Fiséline.



Quercétine.



Rhamnétine.



Morin.

L'éthérification diminue le pouvoir colorant. Ainsi l'éther méthylique de la chrysin qui est déjà par elle-même un colorant faible ne teint pas. La quercétine qui teint fortement donne un éther monométhylique (rhamnétine) doué d'un pouvoir tinctorial affaibli, mais cependant plus intense que celui de l'éther diméthylique (rhamnazine).

Si l'on excepte la chrysin et l'apigénine on constate que parmi les hydroxyles des dérivés de la flavone, il en est un qui possède des propriétés acides très nettes et permet de préparer des dérivés métalliques.

Les mêmes termes du groupe peuvent donner avec les acides des combinaisons facilement décomposées par l'eau.

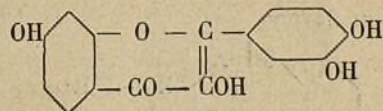
Les composés métalliques ou acides sont transformés par l'anhydride acétique en dérivés acétylés.

Les matières colorantes du groupe de la flavone sont des corps peu colorés, le morin est même incolore.

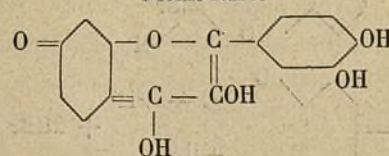
Les combinaisons acides et les sels potassiques ou autres, ainsi que les dérivés bromés sont colorés, les dérivés acétylés sont incolores.

Ces derniers faits ont conduit à faire admettre l'existence de deux formes tautomériques, l'une stable, l'autre instable.

En prenant comme exemple la fisétine on aurait :

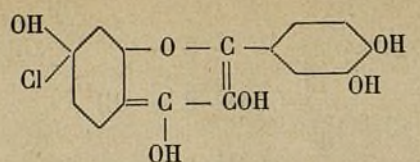


Forme stable

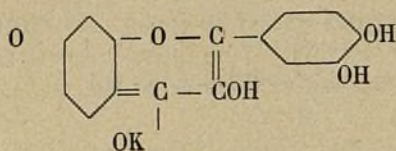


Forme instable ou quinonique

Le passage de la forme stable à la forme instable serait provoqué par les acides et la création de la fonction quinonique entraînerait une augmentation de coloration. De même pour le sel.



Combinaison avec HCl (dérivé acide)



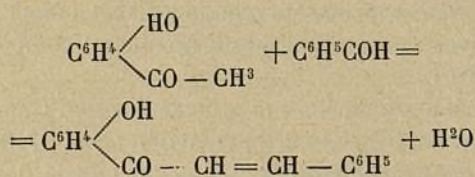
Sel métallique

Le retour à la forme stable peu colorée ou à ses dérivés acétylés (incolores, s'effectueraient) sous l'influence de l'eau ou de l'anhydride acétique.

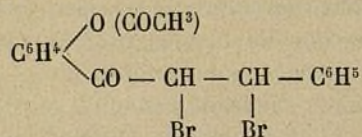
Synthèses. — Quelques synthèses ont été réalisées dans cette série.

Tout d'abord Feuerstein et Kostanecki (1) ont obtenu la flavone à l'aide des réactions suivantes :

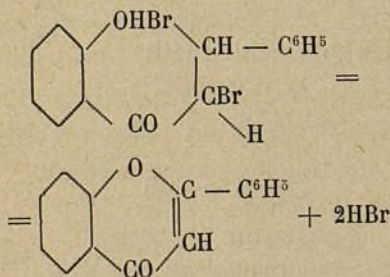
On part de l'o-oxyacétophénone. Ce corps condensé avec l'aldéhyde benzoïque en présence de soude caustique donne l'o-oxybenzalacétophénone :



Le dérivé acétylé de l'o-oxybenzalacétophénone donne avec le brome un produit bibromé :



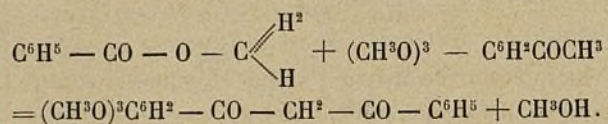
Ce corps traité par une solution de potasse alcoolique est d'abord désacétylé puis perd 2HBr et se condense en flavone.



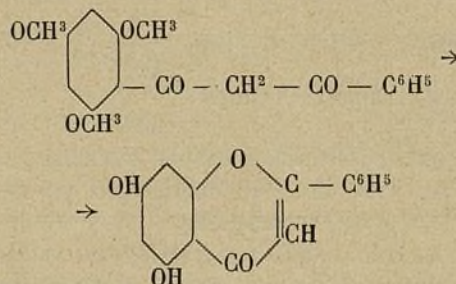
Emilewicz, Kostanecki et Tambor ont pu obtenir la chrysine en chauffant avec de l'acide iodhydrique

(1) Ber. XXXI, 1757.

concentré, l'éther triméthylque de la benzoylphloracétophénone $(\text{CH}^3\text{O})^3\text{C}^6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{C}^6\text{H}_5$ obtenu par condensation de l'éther benzoïque $\text{C}^6\text{H}_5\text{CO}^2\text{CH}^3$ avec l'éther triméthylque de la phloracétophénone en présence de sodium métallique :

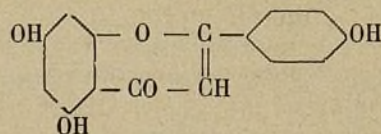


Sous l'influence de l'acide iodhydrique il y a déméthylation et fermeture de la chaîne.



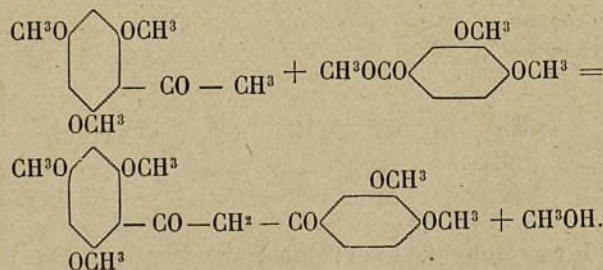
Kostanecki et Tambor (1) ont réalisé également la synthèse de l'apigénine par l'action de l'acide iodhydrique sur la tétraméthoxybenzoylacétophénone provenant de la condensation de l'éther anisique avec la phloracétophénone triméthylque.

Cette synthèse confirme la formule donnée par Perkin pour l'apigénine (trioxylavone) :



La synthèse de la lutéoline a été effectuée d'une manière analogue par Kostanecki (2).

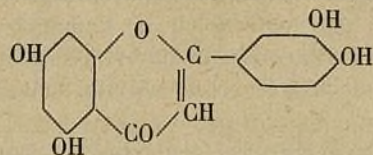
L'éther méthylque de l'acide vératrique agit en présence de sodium métallique, sur l'éther triméthylque de la phloracétophénone avec formation d'une β-dicétone, la pentaméthoxybenzoylacétophénone :



(1) Berichte, XXXIII, 1898.

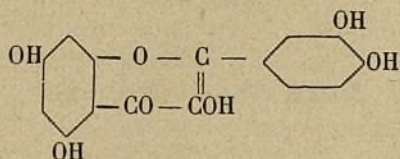
(2) Bull. soc. de Mulhouse, 1901.

L'acide iodhydrique provoque la diméthylation de ce corps et sa transformation en lutéoline.

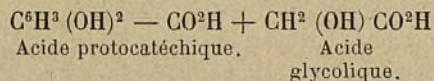
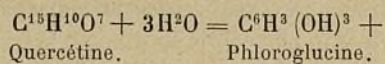


La lutéoline de synthèse a été identifiée avec la lutéoline naturelle tant au point de vue des propriétés chimiques que du pouvoir tinctorial.

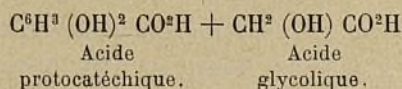
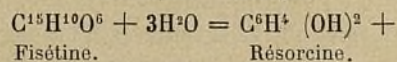
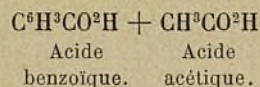
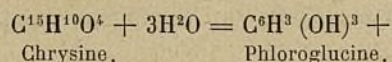
Pour la quercétine, la formule



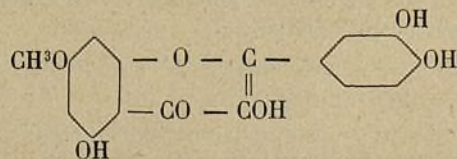
rend bien compte des faits notamment en ce qui concerne son dédoublement en présence des alcalis



alors que dans les mêmes conditions la chrysine et la fisétine donnent :

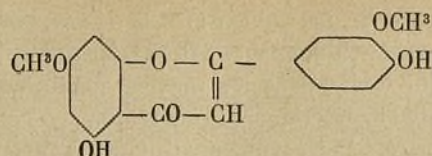


La rhamnétine est l'éther monométhylque de la quercétine. On a été pendant quelque temps dans l'incertitude au sujet de la position du groupe OCH^3 . Un travail récent de Perkin et Allison (4) montre que ce groupe est fixé en 3 comme l'indique la formule suivante :

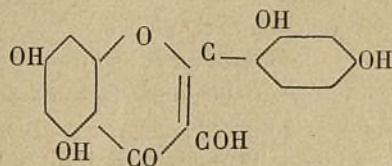


Il en résulte pour la rhamnazine (éther diméthylque) la formule :

(4) Proc. Chem. Soc. 1900, XVI, 484.



Les produits caractérisés dans le dédoublement du morin, en présence des alcalis, phloroglucine et acide β -résoreylique permettent de représenter sa constitution par la formule :



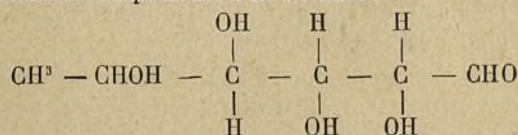
Etat naturel. — La quercétine est très répandue dans la nature parmi les végétaux au sein desquels on la rencontre presque toujours combinée au tannin. De nombreux glucosides ont été signalés. Les principaux sont : le quercitrin, provenant de l'écorce de quercitron, la rutine ou sophorine qui existe dans la rue (*Ruta graveolens*) et dans d'autres plantes, la robinine du robinia pseudo acacia, le violaquercitrin du viola tricolor arvensis, l'osyrithrine ou glucoside du sumac du Cap (*osyris compressa*) enfin la myrticolorine qui provient de l'eucalyptus macrorhyncha.

Ces glucosides en se dédoublant fournissent de la quercétine et un sucre.

Pour une molécule de quercétine on obtient, avec le quercitrin une mol. de rhamnose tandis que la rutine en donne deux mol., avec l'osyrithrine deux mol. de glucose tandis que le violaquercitrin en donne trois mol., enfin avec la myrticolorine on obtient deux mol. de galactose.

Le sucre $C^6H^{12}O^6$ provenant de la robinine n'est pas encore identifié.

Ajoutons que l'isodulcité ou rhamnose est une pentose correspondant à la formule :



On ne connaît que le rhamnose droit fondant à 92-93° et possédant un pouvoir rotatoire de 8° 07. Il réduit la liqueur de Fehling et ne fermente pas sous l'influence de la levure. Hydrogéné, il fournit la rhamnité, alcool quintivalent.

La graine de Perse ou graine d'Avignon a été l'objet de nombreux travaux de la part de divers savants (Schützenberger, Liebermann, Behrend, Herzig, etc.). On admet aujourd'hui dans ces graines

l'existence de deux glucosides, la *xanthorhamnine* qui se dédouble en donnant de la rhamnétine et la *rhamnine* qui donne dans les mêmes conditions un mélange de rhamnétine et de quercétine.

Quant aux sucres, d'après C. et G. Tauret, on obtient dans le dédoublement de la *xanthorhamnine* non seulement du rhamnose, mais encore différents sucres dérivant les uns des autres par hydratation. L'un d'eux, qui paraît être un saccharotriose nouveau appelé par les auteurs *rhamnino*, se dédouble par hydrolyse en galactose et rhamnose.

Le glucoside de l'apigénine, l'apiine, qui existe dans le persil, se dédouble en donnant 1 mol. d'apigénine et 2 mol. de glucose.

Le bois de fustet (*Rhus cotinus*) renferme la matière colorante, la fisétine, en combinaison avec du tanin et un sucre non identifié.

Enfin, le morin existe dans la partie ligneuse du bois jaune (*morus tinctoria* ou *maclura tinctoria*) à côté de la maclurine et la lutéoline s'extraît de la gaude (*reseda luteola*), plante au sein de laquelle elle paraît exister à l'état libre.

Propriétés. — La *chrysin* $C^{15}H^{10}O^4$ cristallise en aiguilles jaune d'or, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble à froid dans les solvants organiques sauf l'acide acétique cristallisable et l'aniline.

La *chrysin* se dissout dans les alcalis en donnant une solution jaune. On connaît les dérivés dibromé, diiodé, dinitré. L'éther monométhylque, la tecto-chrysin $C^{15}H^9O^3OCH^3$ se présente en gros prismes jaune soufre fondant à 160° insoluble dans les alcalis, difficilement soluble dans l'alcool et facilement soluble dans la benzine.

L'apigénine $C^{15}H^{10}O^5$ est de couleur jaune paille, difficilement soluble dans l'éther et l'eau bouillante, plus facilement soluble dans l'alcool. Elle se dissout dans les alcalis qu'elle colore en jaune pâle. L'apigénine fond à $292-295^\circ$.

Le dérivé dibromé fond à 290° et le dérivé tribenzoylé à $210-212^\circ$. L'éther diméthylque fond à $171-172^\circ$ et l'éther diéthylque à $161-162^\circ$.

On a décrit un certain nombre de dérivés nitrés.

La potasse concentrée attaque l'apigénine à l'ébullition et donne de la phloroglucine et de la parahydroxyacétophone dont une portion est transformée en acide parahydroxybenzoïque.

La *lutéoline* $C^{15}H^{10}O^6 + 2H^2O$, forme de fines aiguilles jaunes fondant au-delà de 350° et se sublimant avec décomposition partielle. Peu soluble dans

l'eau froide elle est plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et l'acide acétique chaud. La lutéoline donne un chlorhydrate et un bromhydrate ainsi qu'un dérivé dibromé, un dérivé tétracétylé et un dérivé tétrabenzoylé. Les alcalis libres ou carbonatés la dissolvent en se colorant en jaune foncé. Chauffée vers 200° avec les alcalis, la lutéoline donne de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique.

La *quercétine*, $C^{15}H^{10}O^7$ se présente sous la forme d'une poudre cristalline, jaune citron, renfermant deux molécules d'eau de cristallisation qu'elle ne perd que vers 130° .

Elle se combine facilement aux alcalis et même à la baryte en donnant des composés définis décrits par Perkin.

La quercétine fournit un dérivé dibromé, un dérivé tétraéthylé, un dérivé tétraméthylé. Ces deux derniers peuvent être acétylés. On a aussi décrit une tétraéthylidibromoquercétine acétylée. Dans ces combinaisons, le groupe acétyle se fixe sur le groupe OH qui résiste à l'éthérification.

L'action de la potasse provoque la destruction de la molécule avec fermentation de phloroglucine, d'acide protocatéchique et d'acide glycolique.

Ce dédoublement est plus net et plus facile à effectuer quand on opère sur les dérivés méthylés ou éthylés.

Les hydracides et l'acide sulfurique donnent avec la quercétine des combinaisons équimoléculaires.

La *Rhamnétine* est une méthylquercétine.

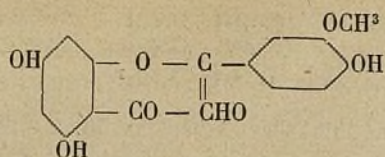
Elle renferme, outre le groupe OCH^3 , quatre groupes OH dont trois peuvent être éthérifiés et donner un corps identique à la tétraméthylquercétine et fondant à $156-157^\circ$. La rhamnétine triéthylée fond à $106-108^\circ$, alors que la quercétine tétraéthylée fond à $120-122^\circ$. L'anhydride acétique réagit sur le dernier OH disponible pour donner un dérivé acétylé.

La rhamnétine donne un sulfate instable et ne paraît pas se combiner aux hydracides, mais peut donner des dérivés métalliques correspondant à deux molécules de rhamnétine pour une valence métallique, par exemple $C^{15}H^{23}O^{14}K$.

L'action des alcalis fournit de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine.

Ajoutons qu'il existe un isomère de la rhamnétine, l'isorhamnétine, aiguilles jaunes, peu solubles.

Par oxydation ménagée, l'isorhamnétine donne de la vanilline, ce qui fixe la place du groupe OCH^3 et permet de représenter ce corps par la formule :



La *rhamnazine* est un éther diméthylque de la quercétine se présentant en aiguilles jaunes fondant à 214-215°. Peu soluble dans l'acide acétique bouillant, elle se sépare de ce solvant en fixant une molécule d'acide qu'elle perd à 100°. La *rhamnazine* est très peu soluble dans l'alcool.

La *fisétine* cristallise en aiguilles jaune citron par évaporation de sa solution alcoolique. Insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude, elle est plus ou moins facilement soluble dans les solvants organiques.

Elle donne facilement des sels. En la faisant réagir sur l'acétate de potassium, Perkin a obtenu un sel de potassium, cristallisé en fines aiguilles jaunes, bien défini $C^{15}H^9O^6K$.

Les quatre groupes OH peuvent être étherifiés ou acétylés.

Les solutions alcalines absorbent l'oxygène de l'air et provoquent le dédoublement de la fisétine en résorcine et acide protocatéchique.

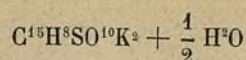
Le *morin* cristallise de l'alcool en aiguilles brillantes très peu solubles dans l'eau.

Cet isomère de la quercétine donne facilement des sels qui mettent en évidence son caractère acide. Perkin a décrit des sels de K, de Na, de Ba et de Mg. Le morin fournit un bromhydrate $C^{15}H^{10}O^9HBr$ qui, par décomposition, fournit du morin pur et incolore. Le chlorhydrate et l'iodhydrate sont analogues au bromhydrate. L'acide sulfurique donne avec élimination d'eau le corps $C^{15}H^8O^8 \cdot SO^2H^2$.

Le brome réagit sur le morin en suspension dans l'acide acétique en donnant un tétrabromomorin. Sur les cinq groupes OH du morin, quatre sont étherifiables, le cinquième peut être acétylé.

Les alcalis à 150-160° le décomposent en phloroglucine et acide β résorcylrique. On a constaté également dans cette réaction la présence de deux autres corps, la résorcine qui proviendrait d'une décomposition partielle de la phloroglucine et l'acide oxalique qui est le produit normal d'oxydation de l'acide glycolique.

Le morin, sous l'influence des réducteurs, fournit de l'*isomorin*, par distillation sèche du *paramorin*, avec l'acide sulfurique à chaud de l'*acide morinsulfonique* qui donne des sels bien cristallisés, tel celui de potassium :



Usage. — Les matières colorantes naturelles jaunes sont généralement utilisées sous forme d'extraits, sauf la lutéoline employée en décoction, les extraits de lutéoline étant le plus souvent des mélanges. On fabrique encore de grandes quantités de ces extraits, notamment en France, à Lyon, aux environs de Paris et surtout au Havre.

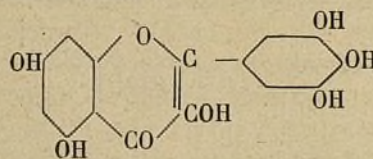
Le quercitron et la graine de Perse sont les plus demandés parmi ces colorants. Les nuances fournies sur alumine sont d'un beau jaune et très solides. Les laques d'étain et surtout celles de chrome sont fort appréciées. Ces dernières donnent des jaunes moins brillants mais plus solides que sur alumine.

La lutéoline est le plus solide de ces colorants.

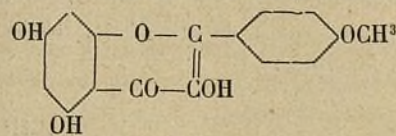
IV. Matières colorantes diverses

Parmi ces matières colorantes quelques-unes paraissent se rattacher au groupe précédent. Ce sont :

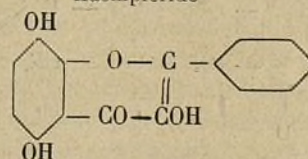
La *myricétine* du *myrica nagi* (Inde) dont la formule probable serait :



La *Kaempféride* et la *galangine* du *Kaempferia galanga* (Chine) dont les formules probables sont :



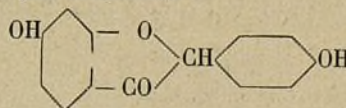
Kaempféride



Galangine

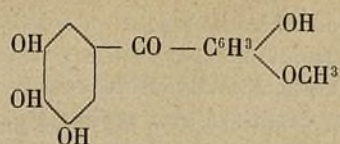
Enfin la *lotoflavine* du *lotus arabicus* qui, d'après Dunstan (1), serait une dihydroxychrysin.

La *génistéine* qui existe dans le genêt (*genista tinctoria*) possède, d'après Perkin (2), une constitution représentée par la formule :



(1) *Chem. News*, LXXXI, 301, juin 1900.

(2) *Chem. Soc.* 1899, p. 830.



Elle se dédouble sous l'influence des acides en pyrocatechine et acide gallique.

Tel est l'état actuel de nos connaissances sur la constitution des matières colorantes naturelles. Quoique la question ait fait dans ces dernières années des progrès considérables elle laisse encore aux chercheurs un champ d'études assez vaste pour stimuler leur activité.

E. TASSILLY,
Docteur ès sciences.

LA CASSE DES VINS

Par P. CARLES

Si l'on prend des raisins blancs *légèrement* atteints d'eudemis et de botrytis ou pourriture noble et si on en fait trois lots, dans des bocaux différents ABC et dans des conditions telles que :

- A contienne les raisins entiers écrasés, mélangés de toutes les autres râpes ;
- B contienne les grains seulement surchargés de pellicules ;
- C contienne le jus pur sans grappes, ni pellicules, ni pépins, on constate au bout de peu de temps :

1° Que la fermentation de A est brusque, rapide et terminée en six jours ;

2° Que celle de B est lente et demande quinze jours environ ;

3° Que celle de C est plus lente encore et n'est pas finie en trois semaines.

Si vers le vingtième jour on procède à l'écoulage et si on transporte ces moûts devenus vins en flacons pleins et en vidange, on constate que, dans ces derniers : A, casse peu, tout en étant naturellement coloré ; que B casse beaucoup ; que C ne casse pas. Les râpes d'une part et les pellicules de l'autre ont donc influencé deux phénomènes différents, la fermentation et la casse.

Comment les râpes agissent-elles sur la fermentation ? Ce n'est assurément pas leur acidité, qui est négligeable. Nous ne croyons pas davantage à l'influence du tanin, quoiqu'il soit parfois dans ces organes en proportion notable. Son rôle nous paraît double : nous le croyons physiologique et physique.

Le premier tient à ce qu'elles apportent une proportion notable de germes de levure, germes plus pûissants que ceux des pellicules, surtout par certain temps, parce que les pluies abondantes les respectent en cet endroit où ils sont protégés par les grains de raisins et fort adhérents d'ailleurs à la résine visqueuse des râpes. Le second, physique, tient à ce que dans la cuvée les râpes servent de support aux globules de levures et les tiennent constamment disséminés dans la masse mousseuse. Elles agissent ici comme le ferait de la laine de bois échaudée, de l'amiant en grosses fibres ou d'autres grappes épuisées par l'eau bouillante de tout ferment et de tout élément soluble.

N'oublions pas, en effet, que Buchner a démontré que le sucre de raisin n'est décomposé que tout autant qu'il arrive par diffusion jusqu'au centre du globule de levure, où il trouve la zymase qui le transforme en alcool, gaz carbonique, etc. ; or, il est manifeste que cette diffusion sera plus rapide si mille globules, par exemple, sont également et invariablement disséminés dans un litre de liquide, que s'ils sont entassés dans la partie inférieure et étranglée de ce litre.

Cette fermentation est moindre avec les pellicules seules parce que, par leur nature, elles gênent la circulation du moût, parce qu'elles englobent les globules de levure et les portent vers la surface où l'alcoolisation du moût est toujours plus active qu'à la base. C'est une des raisons qui justifient le remontement des moûts paresseux.

Cette dissémination du ferment est moindre encore dans le moût pur parce que les globules adultes, surtout, libres de leurs mouvements, viennent s'accumuler d'autant plus dans les fonds que la densité du moût diminue... Voilà pourquoi la disparition du sucre y est si lente ; c'est aussi une des raisons pour lesquelles la fermentation reprend brusquement lorsque, par l'agitation, on dissémine la levure dans toute la masse sucrée. Lorsqu'un vin est, en effet, resté légèrement doux, on le rend vite sec en roulant de temps en temps la barrique sur elle-même.

Quant à l'inégale répartition de la casse dans les trois parties du même moût, et à son accumulation dans le vin aux pellicules, elle s'explique en ce sens que l'œnoxydase n'est pas aussi soluble dans le moût qu'on le suppose et aussi à ce que le botrytis l'a localisée dans les pellicules.

Ces faits nous expliquent encore pourquoi les moûts de raisins de Sauternes provenant du pressurage de raisins surchargés de botrytis ne sont

parfois que peu cassants, tandis que les piquettes que les paysans font avec les marcs de raisins pressés le sont beaucoup, et deviennent bien vite imbuables après le tirage.

Ces deux observations d'ordre différent nous paraissent de nature à recevoir dans certaines circonstances des applications pratiques : ainsi lorsque certaines années on a besoin d'activer la fermentation des cuvées, ou bien lorsqu'on veut modérer sinon empêcher la casse de certains vins blancs.

FABRICATION DES VERNIS A L'ALCOOL

Cette fabrication est simple, puisqu'elle consiste uniquement à opérer une dissolution. Pourtant, il convient de remarquer qu'en raison des emplois très différents des vernis à l'alcool, il faut, dans chaque cas, étudier la nature du ou des dissolvants selon les conditions de siccité exigées et aussi selon la nature des gommes employées. On fera aussi un choix judicieux de ces dernières, choix en rapport avec les qualités de brillant et de souplesse qui sont demandées aux vernis dont on a en vue la fabrication. Plus un vernis devra être siccatif, plus on s'adressera à un dissolvant volatil : ainsi, la sandaraque est soluble dans l'alcool et dans l'éther ; mais elle fournit, avec ce dernier véhicule, un vernis bien plus siccatif qu'avec l'alcool. Comme la couche finale est uniquement composée de résine, il va sans dire qu'une résine cassante ne donnera qu'un vernis cassant et qu'une résine souple, mais peu brillante, donnera un vernis peu brillant mais souple. C'est pourquoi les formules de vernis à l'alcool contiennent très souvent plusieurs résines, dans le but de corriger des défauts de souplesse ou pour augmenter le brillant.

Enfin, de l'étude des solubilités dans les différents dissolvants, on déduit la composition logique d'un mélange de dissolvants devant servir à la dissolution d'un mélange de résines. Pour une même résine, le vernis obtenu sera d'autant plus volatil que le dissolvant employé sera lui-même très volatil : c'est ainsi qu'avec l'acétone, par exemple, on obtient des vernis séchant en quelques minutes. Ces vernis très volatils doivent être fabriqués très légers et, d'une façon générale, les vernis à l'alcool sont très fluides comparativement aux vernis gras ou aux vernis à l'essence.

On a proposé, pour les vernis composés de diffé-

rentes résines, de les fabriquer en mélangeant après coup les dissolutions séparées des diverses résines. Mais, dans le plus grand nombre des cas, on n'opère pas ainsi, car la dissolution se faisant aussi facilement avec un mélange de résines convenablement choisies, on a ainsi l'avantage d'une fabrication plus simple.

Beaucoup de résines se dissolvent à froid dans l'alcool ou les autres dissolvants indiqués : la fabrication des vernis est, dans ce cas, des plus simples. On opère généralement dans des tonneaux en bois, mobiles autour d'un axe horizontal, de manière à activer la dissolution par une agitation continue. On ajoute souvent du camphre pour augmenter l'action dissolvante. Le verre pilé, indiqué dans beaucoup de formules, est ajouté dans le but de diviser la matière à dissoudre. Il est inutile dans les appareils perfectionnés, munis d'agitateurs mécaniques.

Quand on fait intervenir l'action de la chaleur on opère à feu nu, ce qui est assez dangereux, au bain de sable ou au bain-marie. M. Naudin a indiqué un appareil composé d'un récipient en cuivre ou en fonte émaillée, à double fond, permettant le chauffage au bain marie ou à la vapeur d'eau. Un agitateur mécanique se trouve à l'intérieur. 2 tubulures à robinets, communiquant avec 2 serpents, permettent de refluer ou de condenser les vapeurs qui se dégagent pendant l'action de la chaleur.

Les vernis fabriqués à froid ou à chaud contiennent toujours des impuretés. La clarification par le repos, dans des récipients convenablement fermés, n'est pas toujours suffisante pour que l'on puisse obtenir par décantation un vernis tout à fait limpide. Il faut faire précéder la clarification d'une filtration, qu'il n'est pas toujours facile de réaliser. On a proposé d'opérer cette filtration dans des entonnoirs munis d'un tampon de coton cardé ; mais on obtient de meilleurs résultats en employant des filtres en toile serrée, contenus dans un treillis à larges mailles. On ferme le plus possible l'entonnoir contenant le filtre pour éviter les pertes par évaporation. On trouve maintenant dans le commerce des grands filtres en papier spécial qui donnent de bons résultats. Pour avoir des vernis tout à fait blancs, on a préconisé la filtration sur le noir animal.

Les principaux vernis à l'alcool

Le nombre des formules des vernis à l'alcool est on ne peut plus considérable. Nous en signalerons quelques-unes en indiquant comment il est possible de les modifier.

Vernis à la gomme laque. — La dissolution de la gomme laque dans l'alcool donne un vernis trouble, par suite de l'insolubilité de la cire contenue dans la gomme laque. La gomme laque parfaitement blanchie donne également un vernis trouble, mais avec une proportion bien moindre d'insoluble. Aussi, les vernis à la gomme laque blanche sont-ils, à concentration égale, plus faciles à filtrer que les vernis à la gomme laque blonde.

On pourra voir par la suite que la gomme laque entre dans la composition de nombreux vernis à l'alcool.

Les vernis à la gomme laque pure sont eux-mêmes très employés en ébénisterie sous le nom de *verniss au tampon*.

L'industrie livre ces vernis au tampon préparés soit à la gomme laque blonde, soit à la gomme laque blanche. De plus, ils sont à différents degrés de concentration : c'est ainsi qu'il y a des vernis contenant 130, 150 ou 250 grammes de gomme laque par litre. On les désigne sous les noms de *verniss blonds* ou *blancs* à 13, 15 ou 25 0/0. Les vernis blancs sont très légèrement ambrés, quand on emploie la gomme laque tout à fait blanche.

Colorés par des dissolutions des nombreux colorants utilisables, ces vernis au tampon permettent d'obtenir les nuances noir, acajou, palissandre ou noyer. Voici, par exemple, quelques recettes :

ACAJOU CLAIR

Vernis	1 litre
Orangé II	10 grammes
Jaune de Martius	5 »

ACAJOU FONCÉ

Vernis	1 litre
Jaune de Martius	10 grammes
Grenat	5 »

On peut également obtenir de belles nuances acajou en employant la chrysoïdine.

PALISSANDRE

Vernis	1 litre
Grenat	10 grammes

NOYER

Vernis	1 litre
Brun J. EE	15 grammes

(Poirrier)

Le vernis à l'alcool pour cannes, cravaches, etc. est généralement constitué par une dissolution de gomme laque, à raison de 350 grammes de gomme laque par litre d'alcool.

Le vernis dit *Knotting* ou *verniss pour nœuds*, employé pour garnir les bois poreux, est une dissolution concentrée de gomme laque dans l'alcool méthylique. Il contient environ 450 grammes de gomme laque par litre. On le laisse simplement déposer et on le livre trouble.

Fixatif. — On appelle fixatif un vernis à la gomme laque et au sucre, très légèrement ambré, servant à fixer les pastels, les fusains, les crayons, etc., et même parfois les gouaches.

Voici comment on prépare ce vernis, dont il y a un grand débouché par petits flacons en contenant de 30 à 500 grammes. On fait dissoudre du sucre dans l'eau et on ajoute de l'alcool dans les proportions suivantes :

Sucre	100 grammes
Eau	1 litre
Alcool	10 »

On place dans une mousseline 800 grammes de gomme laque blanche et on suspend le tout de manière à laisser toute la gomme laque à la partie supérieure du dissolvant. C'est un moyen très simple d'éviter l'agitation : en effet, au fur et à mesure que la gomme laque se dissout, la solution obtenue étant plus dense que l'alcool gagne le fond du récipient et c'est de l'alcool frais qui vient au contact de la gomme laque. Au bout de quelques jours, la dissolution étant terminée, on filtre et on met en flacon. La filtration se fait très facilement, car le fixatif est un vernis très léger puisqu'il contient à peine 73 grammes de gomme laque par litre.

Verniss accroïdes. — Les dissolutions alcooliques des gommes accroïdes rouge et jaune donnent des vernis dits *verniss accroïde jaune* et *verniss accroïde rouge*, vernis que l'on emploie dans la fabrication d'autres vernis à l'alcool. En les colorant, on obtient des vernis que le commerce livre ainsi. Voici les proportions généralement utilisées dans la fabrication de ces vernis.

Accroïde	4 kilos
Alcool	10 litres

Le vernis accroïde jaune est, en faible masse, d'un jaune franc ; mais, en masse épaisse, la coloration est extrêmement accentuée. Le vernis accroïde rouge est d'un très beau rouge vif.

La filtration de ces vernis est facile ; on recueille sur le filtre un résidu très notable, car, ainsi que nous l'avons déjà dit, les gommes accroïdes contiennent beaucoup d'impuretés.

En colorant les vernis accroïdes avec 100 à 150 grammes de matières colorantes artificielles diver-

ses, on obtient des vernis qui peuvent être employés sur métaux. Généralement on les parfume en ajoutant 1 pour 100 d'essence de lavande.

On peut encore employer simultanément des couleurs naturelles et des couleurs artificielles. En voici deux exemples :

VERNIS CUIVRE JAUNE

Vernis accroïde jaune.	1 litre
Aloès	50 grammes
Jaune citron.	10 »
Teinture de curcuma.	50 cc.

VERNIS CUIVRE ROUGE

Vernis accroïde rouge.	1 litre
Jaune de naphthaline . .	10 grammes
Rocou	10 »
Teinture de santal . . .	50 cc.

On comprend aisément combien il est facile d'obtenir quantité de nuances.

C'est encore en colorant les vernis accroïdes que l'on obtient un vernis à bon marché destiné à donner le mordoré des chaussures communes :

Vernis accroïde rouge . .	1 litre
Violet BBB	100 gr.
Fuchsine.	25 »

Même principe également pour la fabrication du vernis mordoré pour paniers :

Vernis accroïde rouge . .	1 litre
Fuchsine	150 gr.
Coraline.	25 »

(A suivre).

CH. COFFIGNIER.

REVUE

DES PÉRIODIQUES FRANÇAIS & ÉTRANGERS

Fixage de l'indigo par vaporisation, par W. ELBERS (*Zeit. f. Farben in Textil Chem.*, 1902, 1, 356-360).

L'auteur a constaté que le vaporisage prolongé de l'indigo en l'absence d'agents réducteurs engendre sur la fibre du gris d'indigo et cette couleur peut être combinée à tous les colorants comme fixables par vaporisage.

Il est nécessaire d'employer un épaississant convenable ; la gomme ne peut être utilisée ; les nuances qui en résultent ne résistent pas au lavage. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec de la farine de blé. La Badische Anilin et Soda Fabrik obtient des nuances bleues par le procédé de Schlieper modifié (vaporisage pendant un temps court, par exemple 25 secondes après impression à l'indigo additionné d'un agent réducteur-glucose), n'employant que de la

vapeur exempte d'air et se servant de gomme Britannique comme épaississant. Un procédé analogue a été proposé par M. Wilhelm.

Kalle et Cie ont breveté un procédé utilisant la vapeur sèche à 104°-112°, mais dans la pratique ces conditions sont difficiles à observer.

La modification proposée par l'auteur consiste à imprégner le tissu d'une solution de glucose à 100/0, imprimer avec de la cire-résine et recouvrant d'indigo. On vaporise ensuite pendant 3/4 d'heure dans un appareil de vaporisation continu 1/2 heure après la mise en train de ce dernier. Après lavage et savonnage, on constate que les parties réservées par la cire sont bleues, les autres parties sont colorées en gris.

Les nuances bleues peuvent aussi être obtenues par l'emploi des indigos halogènes de A. Rahtzen (Brevet anglais 11 022, 1901, *Journ. of the Soc. of Chem. Industry*, 1901, 1205) depuis qu'il a été constaté que ces produits sont plus facilement réductibles que l'indigo ordinaire.

Procédé d'imperméabilisation des tissus et autres produits. H. I. HADDAN. — Brevet anglais 14 106, 10 juillet 1901.

Les solutions suivantes sont utilisées :

(1) Alun et acide tannique (15 gr. de chaque par litre d'eau).

(2) Potasse (25 gr. par litre d'eau).

(3) Paraffine (1 gr.)

Vaseline (14 gr.)

Huile lourde minérale (2 gr.)

} dans 1 litre de pétrole
lampant.

Les tissus secs sont immergés pendant 10 à 15 minutes dans la solution (3) où on les passe successivement dans les solutions (1) et (2) et puis dans la solution (3), en les laissant sécher après chaque opération. Le papier, les cordages, le liège, etc., sont soumis à l'action de ces produits au moyen de brosses. On peut ajouter des couleurs aux solutions pour teindre les tissus à imperméabiliser.

Extraction des cyanures du gaz. GUILLET (*Journ. gas Lighting*, 1902, 80, 89).

L'auteur a fait quelques essais pour l'extraction du cyanogène du gaz contenant beaucoup d'ammoniaque au moyen d'une solution de sulfate ferreux.

La teneur en ammoniaque devant être de 0,7 environ du cyanure jaune correspondant au cyanogène. Si la teneur en ammoniaque est élevée, il est préférable de la ramener à la teneur ci-dessus avant de soumettre le gaz à l'action des laveurs à cyanure. Comme indicateur des conditions de composition du gaz, il est recommandé de se servir de papier de curcuma fortement acidifié avec de l'acide tartrique. Le papier est changé toutes les 2 heures environ ; il devient brun en présence d'un excès d'ammoniaque.

La méthode suivante est la meilleure pour le traitement des eaux des laveurs à cyanure. Le traitement est arrêté exactement lorsque tout le cyanure est à l'état insoluble et le sulfate d'ammonium est seul en solution. Les liqueurs

obtenues sont additionnées d'acide sulfurique dilué et on laisse s'échapper l'hydrogène sulfuré qui se développe.

Le liquide est ensuite brassé et on en prélève une goutte qu'on porte sur un morceau de papier à filtrer, et on dépose à côté une goutte de chlorure ferrique et de ferrocyanure de potassium. Une coloration bleue avec le sel ferrique indique la présence de cyanure dans les liqueurs et la nécessité d'ajouter encore de l'acide.

L'absence de couleur avec le sel ferrique et une coloration bleue ou verte avec le ferrocyanure indique la présence du fer en solution, c'est-à-dire l'addition d'un excès d'acide; dans ce cas une nouvelle quantité de liqueur doit être ajoutée. On a atteint le point voulu lorsqu'il n'y a pas de production de coloration avec les deux réactifs.

Si la liqueur a subi l'action prolongée d'un gaz chargé en ammoniac, le sulfure de fer produit est assez attaqué pour qu'il n'y en ait plus assez pour la formation des doubles cyanures insolubles. Si cela arrive, la liqueur se colore en orangé et vire au bleu par le chlorure ferrique.

En ce cas on ajoute au lieu de l'acide, de la solution de sulfate ferreux employée dans les laveurs, et on continue les essais à la touche sur papier filtré, comme plus haut. Il est prouvé que par cette méthode l'extraction du cyanogène est complète et le sulfate d'ammonium obtenu est très blanc.

Nouveau mordant d'alumine Brevet allemand, d'après (*The oil and Colourman's Journal*, 1^{er} septembre 1902, p. 1634).

L'emploi du tartrate et lactate d'alumine, comme mordant, a été breveté en Allemagne. Ces produits permettent le mordantage et la teinture simultanément dans le même bain où on peut d'abord mordancer puis ajouter directement la couleur sans changement de bain, sans en retirer les tissus. Le brevet spécifie également les sels correspondants de chrome.

Le mordant au lactate d'alumine est préparé par dissolution de 164 livres d'aluminat de sodium dans 40 gallons d'eau et puis ajoutant 300 livres d'acide lactique à 60 O/O.

La soude est ensuite éliminée par addition de 222 livres de sulfate d'alumine ou de 100 livres d'acide sulfurique concentré. L'exemple suivant est une application à la teinture au rouge turc : monter sur bain avec 400 onces de pâte d'alizarine à 20 O/O, 100 onces de mordant au lactate d'alumine, 2 livres de chaux et 10 livres d'acide formique ou acétique à 25 O/O. Mettre en travail le tissu pendant 3/4 d'heure à froid, puis monter à 180° ou au bouillon et le maintenir pendant 1/2 heure. Le bain se laisse épuiser complètement. Sortir alors le tissu, le rincer, vaporiser pendant une heure ou deux à une ou deux atmosphères et passer au savon comme d'habitude.

Examen quantitatif de l'huile de moutarde, par ROESER (*The oil and Colourman's Journal*, 1^{er} septembre 1902, 1632).

Roeser propose d'essayer l'huile de moutarde de la manière suivante :

On introduit 5 cc. d'une solution de 1 gr. d'huile dans 100 cc. d'alcool à 95° dans une fiole jaugée de 100 cc. et ajoute 10 cc. d'ammoniaque ainsi qu'un peu d'eau distillée. Puis on fait couler 10 cc. d'une solution décimale de nitrate d'argent et on ajoute la fiole pour bien mélanger son contenu. Après 24 heures de repos on complète ce contenu avec de l'eau distillée, jusqu'au trait ; filtre le contenu et mesure 50 cc. qu'on introduit dans un bécherglass contenant 5 cc. d'une solution décimale de cyanure de potassium titrée avec la solution décimale de nitrate d'argent.

L'excès de cyanure est titré par retour avec le nitrate d'argent en présence de 8 gouttes d'une solution étendue d'iodure de potassium (au 1/20). Le nombre n de cc. de nitrate d'argent utilisés pour 50 cc. de solution à essayer est doublé, ce qui donne $2n$ pour 100 cc. et en multipliant par 17 on obtient la quantité de nitrate d'argent primitivement transformé en sulfite. Cette quantité Q multipliée par 0,7294 donne le sulfite d'argent correspondant à 10 cc. et cette dernière valeur Q multipliée par 0,4301 donne la quantité d'huile de moutarde présentée, soit 0,05 gr. si l'huile examinée est pure.

On peut simplifier le calcul en multipliant $2n$ par 0,3137.

Lorsqu'il s'agit de moutarde en poudre ou en graine, etc., on pèse 5 gr. de substance dans une fiole avec 60 cc. d'eau additionnée de 15 cc. d'alcool à 60°, et après 2 heures on distille le contenu. Le distillat est recueilli dans une fiole jaugée de 100 cc. contenant 10 cc. de solution d'ammoniaque. On recueille environ les 2/3 du liquide, traité par 10 cc. de solution décimale de nitrate d'argent, complète jusqu'au trait avec de l'eau distillée et poursuit l'opération comme plus haut.

Fractionnement des acides du pétrole brut (Fuchrer d. D. Fett Industrie, 1902).

Parmi les déchets de l'industrie du pétrole on rencontre des quantités importantes d'acides naphthéniques, pour lesquels diverses applications ont été proposées, comme la fabrication des savons, des huiles à alizarine et de peintures vertes (naphthénates de cuivre), etc.

Suivant Lidoff, les acides du pétrole sont obtenus par traitement des lessives alcalines provenant du raffinage, par de la vapeur, qui favorise la séparation des hydrocarbures. On traite ensuite la solution par un acide qui décompose les naphthénates alcalins et met en liberté les acides qui viennent flotter à la surface. On les décante, lavé avec de l'eau et sèche.

Le mélange des acides bruts ainsi obtenus constitue un liquide de densité relativement élevée (0,950-0,980), qui distille jusqu'à 300° sans décomposition. Leur composition varie suivant la nature du pétrole brut dont ils dérivent et ils contiennent à l'état de mélange divers autres composés, tels des hydrocarbures, phénols, etc.

Leur indice d'acide varie de 213,9 à 238,9 et l'indice d'iode de 1,4 à 3,9. Un de ces acides présentant l'indice d'acide de 213,9 et l'indice d'iode de 3,8 soumis au fractionnement a fourni les résultats suivants :

Bég. G.	P. %	Indice d'acide
1 — 130-180	6	24,
2 — 180-220	6	73,
3 — 220-250	10	143,9
4 — 250-270	10	217,
5 — 270-290	15	262,
6 — 290-320	38	264,7
7 — 320-360	10	270,
8 — Produits de décomp.		103,

Comme il résulte de ces données, les fractions 5, 6 et 7 sont surtout constituées par les acides du pétrole purs.

En moyenne, calculant au moyen de la formule $m = 56100 \div K$, où K est l'indice d'acide (265,8 en moyenne), le poids moléculaire moyen est 211, correspondant à 12 molécules de carbone ($C^{12}H^{24}O^2$ ou plus exactement à un mélange d'acides avec une teneur moindre et plus élevée en carbone.

Correction de température pour les indices de refraction des corps gras, par TOLMAN et MUNSON (*The Journal of the Amer. Chem. Soc.*, 1902, août, 754).

Selon les auteurs et d'après les nombreuses observations qu'ils citent, la correction de température pour les indices de réfraction doit être en moyenne de 0,000365 par degré, positive si la température normale est inférieure à la température de l'essai, c'est-à-dire ambiante et négative dans le cas contraire.

Le facteur de correction admis à ce jour, soit 0,000176 est donc sensiblement trop faible.

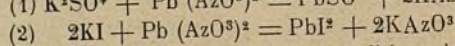
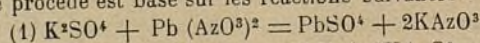
La correction des indications empiriques du butyroréfractomètre de Zeiss, doit se faire après conversion en indice de réfraction, sur l'expression de cette dernière constante et retransformation de l'indice corrigé en degré de l'appareil.

Le facteur 0,55 indiqué comme correction des indications empiriques par degré centigrade, a été déterminé pour le beurre et n'est pas exact pour les huiles possédant un indice de réfraction plus élevé.

Ainsi suivant Winton, si on peut admettre pour les beurres cette correction entre 40° et 50° C., pour les autres huiles la correction est de 0,58 entre 60° et 70° et 0,62 entre 70° et 80° C.

Dosage volumétrique de l'acide sulfurique dans les sulfates solubles, par YASUJURO NIKAIIDO (*The Journal of the Americ. Chem. Soc.*, 1902, août, 774).

Le procédé est basé sur les réactions suivantes :



Il a été constaté que dans certaines conditions, les sels de plomb ne réagissent pas avec les iodures en présence des sulfates, et cela tant que l'acide sulfurique n'a pas été précipité totalement par le plomb. Ce n'est qu'alors que la coloration jaune de l'iodure de plomb apparaît. L'iodure de potassium peut donc être utilisée comme indicateur de la fin de la réaction.

L'auteur a étudié ce procédé d'abord avec des solutions N/10 de nitrate de plomb et de sulfate de potassium, en ajoutant à 10 cc. de cette dernière 0 cc. 2 de solution d'iodure alcalin, puis titrant avec la solution de plomb.

Il a constaté que par suite de la légère solubilité du sulfate de plomb dans l'eau, la coloration jaune apparaissait même en présence d'un excès de sulfate de potassium et il recommande d'opérer en solution alcoolique à 50°-70° centésimaux ; en opérant en solution plus faible la réaction est lente et sujette à l'erreur signalée plus haut ; en opérant en solution plus concentrée, c'est-à-dire au-dessus de 70°, la réaction se ralentit, c'est-à-dire que la disparition de la coloration jaune tant que le titrage n'est pas complet est plus longue.

L'auteur signale en outre les inconvénients de la présence d'acide nitrique libre, susceptible de mettre de l'iode en liberté et rendre la fin de la réaction difficile à saisir ; de l'acide chlorhydrique donnant lieu à la formation d'un composé jaune pâle (probablement un chloriodure) non décomposable par le sulfate alcalin ; ce qui entrave les données de la réaction ; le même inconvénient est à signaler en présence d'un grand excès de chlorure ; une faible teneur en chlorure ne présente pas d'inconvénient.

L'acide acétique libre ne gêne pas, mais l'acétate de sodium entrave le titrage, par suite de la solubilité élevée de l'iodure de plomb dans ce sel.

L'acide oxalique précipite le plomb ; l'acide tartrique ne gêne pas, tandis que le tartrate de potassium précipite également le plomb.

En opérant en solution plus concentrée, par exemple N/2, le milieu alcoolique le plus favorable correspond à 50°-60° centésimaux.

Après cet essai de dosage de l'acide sulfurique dans le sulfate de potassium, l'auteur l'a étendu aux sulfates de magnésium, de zinc, ferroso-ammoniacal, ferrico-ammoniacal, ferreux, de cuivre et de manganèse.

En titrant le sulfate ferroso-ammoniacal, il ajoute quelques gouttes d'acide acétique, pour éviter la formation de composés basiques insolubles.

Dans le cas du sulfate de cuivre, le cuivre a été précipité avec du zinc ou de l'aluminium et le titrage a été opéré comme plus haut, après addition de quelques gouttes d'acide acétique, pour éviter la précipitation de sulfates basiques.

En opérant avec le sulfate ferrico-ammonique, le fer a été précipité avec de la potasse en opérant dans un ballon jaugé, dont on complète le volume.

Après repos, on mesure une fraction aliquote du liquide surnageant, acidifié avec de l'acide nitrique, évaporé à sec pour chasser tout l'acide dissout dans l'eau et titre avec le nitrate plombique. L'erreur due au volume de l'hydrate

ferrique, lorsqu'on opère en solutions $\frac{N}{10}$ est de l'ordre des erreurs d'expérience et peut être négligée.

Il est recommandé de n'opérer jamais à chaud, l'iodure de plomb étant soluble dans l'eau chaude. Ne pas opérer sur des volumes de liquide trop grands, l'iodure de plomb étant même légèrement soluble à froid, et employer environ 0 cc. 2 d'iodure de potassium par 25 cc. de solution.

Le procédé ci-dessus donne, selon Nikaido, des résultats satisfaisants et il est très rapide comme exécution. On peut l'appliquer en renversant le mode opératoire au dosage du plomb.

Fabrication de vernis avec de l'huile de bois. —

(*Painters Magazine*, d'après *Oil Paint and Drug Reporter*, 1902, LXII, n° 8, p. 42).

L'emploi de l'huile de bois pour la préparation des vernis exige des essais approfondis et beaucoup de soins. Il faut avant tout ne pas considérer ce produit comme un succédané, mais comme un adjuvant de l'huile de lin, c'est-à-dire si un vernis est préparé par dissolution de 100 livres de gomme dans 8 gallons d'huile de lin, c'est une erreur que de vouloir remplacer cette dernière par 7 gallons d'huile de lin et 1 gallon d'huile de bois, mais il faut ajouter en plus des 8 gallons d'huile de lin, 1 à 2 gallons d'huile de bois.

L'huile de bois ne doit jamais être chauffée au-dessus de 160° G (320° F), sans quoi elle se décompose et devient inutilisable.

Les fabricants de vernis n'en emploient guère que 5 à 10 0/0 de la quantité totale de l'huile mise en œuvre.

Si par exemple un vernis de colophane est préparé avec 12 gallons d'huile pour 100 livres de résine. En ce cas ajouter les 12 gallons d'huile de lin contenant le siccatif nécessaire à la résine fondue, chauffer le mélange à 248° F et ajouter 2 gallons d'huile de bois. Eviter que la température ne dépasse 300° F, retirer du feu et étendre comme d'habitude avec de l'essence de térébenthine ou de la benzine.

On peut préparer d'avance un mélange d'huile de lin et d'huile de bois, d'après la recette :

Huile de bois de Chine...	100 parties en poids.
Huile de lin brute.....	20 parties.
Résinate de manganèse...	1 partie.
Minium.....	1/2 partie.
Siccatif.....	2 parties.

Chauffer et bouillir plusieurs heures, sans dépasser 280 à 300° F et puis étendre avec 8 parties d'essence de térébenthine en été et le double en hiver.

La benzine ne peut convenir ici et la térébenthine doit être ajoutée aussi chaude que possible.

Ce mélange est à employer à la place de l'huile de bois brute de la manière suivante.

Pour un vernis de coupage :

Résine dure.....	35 livres.
Huile préparée ci-dessus.....	35 livres.
Essence de térébenthine.....	25 livres.
Siccatif liquide.....	5 livres.

Ce vernis de coupage peut être mélangé avec des vernis de résine, préparés d'après les procédés habituels avec de

l'huile de lin, mais la quantité employée ne doit pas excéder 30 0/0 de l'huile contenue dans le vernis de résine auquel il est additionné, sans quoi le produit obtenu aurait des tendances à durcir et devenir cassant.

Il est impossible d'enseigner l'emploi de l'huile de bois autrement que par la pratique. Le moindre surchauffage rend le vernis opaque ou tend à provoquer une saponification. L'unique fonction de l'huile de bois est de rendre le vernis plus dur et plus souple et le rendre plus imperméable à l'humidité que ne peut le faire l'huile de lin seule. A noter que l'huile de bois de Chine contenant un peu d'humidité, doit être déshydratée par la chaleur, avant son emploi.

Production électrolytique des Dithionates. —

F. FOERSTER et A. FRIESSNER (*Ber. der Deut. Chem. Ges.*, 35, 2515-2519).

Lors de l'électrolyse de solutions d'acide sulfurique ou d'hydrate de sodium au moyen d'électrodes platinées à l'aide d'un courant d'intensité constante et à température constante, les auteurs ont constaté une augmentation continue de E. M. F. entre les électrodes. Ce fait est dû à l'élévation du potentiel à l'anode, par suite d'absorption d'oxygène par le platine.

L'électrolyse du sulfite de sodium au moyen d'électrodes ainsi polarisées, a été étudiée par Foerster et Friessner.

Lorsqu'ils se sont servi d'électrodes récemment platinées, ils n'ont constaté que la formation de sulfate de sodium seulement.

En employant des électrodes polarisées préalablement par l'électrolyse d'hydrate sodique, il se forme 47 0/0 de dithionate.

Dans un troisième essai où la polarisation de l'anode a été détruite par la polarisation ultérieure de la cathode, l'électrolyse du sulfite a donné lieu à la formation de 8 0/0 seulement de dithionate et 92 0/0 de sulfate.

En se servant d'une anode en peroxyde de plomb, la teneur en dithionate a atteint 50 0/0.

Ciment Hydraulique de Portland. — O. LIEVEN (*Thönd Zeit.*, 26, 981-983).

En confirmation de la théorie de Le Chatelier et contrairement au type Russe suivant la formule : $(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \div (\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,2 - 2,2$, l'auteur cite deux exemples de ciment de Portland russe.

L'un étant un ciment de Novorossisk provenant du roc calcaire supérieur constitué par des marnes et de l'argile, d'un grain très fin, d'une teneur très élevée en silice ; mais de composition variable. Il a été constaté qu'on n'obtenait qu'un ciment très inférieur avec la couche correspondant à la composition du type Russe et qu'il faut excéder notablement sa teneur en CaCO_3 pour obtenir un bon produit ; d'autre part on obtient un excellent ciment en partant de la couche répondant à la composition Le Chatelier.

On obtient toutefois un produit de bonne qualité marchande en mélangeant dans des rapports appropriés les

différentes couches. Les compositions des couches extrêmes varient dans les limites suivantes :

CaO.....	72,01 — 66,07 0/0
SiO ₂	23,75 — 29,02 0/0
Al ₂ O ₃	3,11 — 3,40 0/0
Fe ₂ O ₃	0,85 — 1,24 0/0

correspondant respectivement aux facteurs de Le Chatelier :

$$\frac{(\text{CaO}, \text{MgO})}{[\text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)]} = 3,03 - 2,28 \text{ et } \frac{(\text{CaO}, \text{MgO})}{[\text{SiO}_2 - (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)]} = 3,59 - 2,67.$$

L'autre est un ciment d'Amwrosiewka. Ici le roc est friable, de consistance calcaire ; par endroits la composition est régulière et variable ailleurs, ces variations étant plus difficiles à constater, par suite d'absence d'une stratification définie. Le grain est excessivement fin et la proportion de silice élevée. Les limites extrêmes dans la partie exploitée sont :

CaO.....	67,64 — 70,96 0/0
SiO ₂	23,84 — 22,34 0/0
(Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)...	8,12 — 5,96 0/0

Un produit commercial uniforme est obtenu par mélange convenable.

Résistance électrique du fer et de l'acier. —

K. BENEDICKS (*Zeit. phys. Chem.*, 40, 545-560).

L'auteur a déterminé la résistance de différents échantillons d'acier très homogène non trempé et dans différentes conditions de trempe. Les échantillons essayés possédaient une teneur différente en carbone, soufre, silicium, phosphore et manganèse. Il a été constaté que la dissolution dans le fer de quantités équivalentes de ces substances déterminait une égale augmentation de la résistance. Cette augmentation est de 5,9 microhms par cc. par dissolution d'un poids égal au poids atomique de chaque substance dans un poids de fer égal à 100 fois son poids atomique. Le carbure présent dans le fer n'a pas une influence sensible sur la résistance.

Des expériences faites avec de l'acier non trempé, contenant de 0,45 à 1,70 0/0 de carbone, ont prouvé qu'à la température ordinaire, il contenait à côté de la cémentite, non du fer pur, mais une solution solide de ce dernier avec 0,27 0/0 de carbone durcissant, identique avec la sorbite ; ceci confirme les résultats des investigations purement chimiques de Osmond et Werth, Carnot et Goutal, Osmond et Brustlein, Arnold et Stansfield. S'il n'y a pas un trop grand excès de carbone à l'état de carbure, par exemple si la teneur en carbone n'est que de 0,2 0/0, alors 0,06 à 0,07 0/0 de carbone est dissous dans le fer.

Le fer pauvre en carbone ne consiste pas par conséquent comme le fer riche en carbone, en cémentite et sorbite, mais est constitué par un mélange eutectique d'une substance plus riche en carbone avec du fer presque pur. A la température ordinaire la résistance électrique de l'acier peut être exprimée par $7,6 + 26,8 \Sigma G$, où ΣC représente la teneur totale en carbone.

Le fer absolument pur présente une résistance de 7,6

microhms par cc. Des investigations récentes de Barrett, Brown et Hadfield confirment les résultats de l'auteur, quant à l'influence de l'aluminium, sur la résistance électrique du fer.

Le chrome, le nickel et le tungstène ont un effet différent, ce qui est probablement dû à ce que dans les échantillons d'acier examinés, ils ne se trouvaient pas à l'état de dissolution.

Huile de coton vierge. — P. POLLATSCHER (*Chem. Zeit.*, 1902, 24, 664-665).

Après avoir insisté sur la nécessité de maintenir une température uniformément basse dans la fabrication de l'« huile d'hiver » (Winter-oil), l'auteur décrit ses expériences pour la séparation de la stéarine par d'autres moyens que le repos prolongé, atteignant dans certaines usines deux à trois mois, suivi de filtrations. L'addition à l'huile de graisses solides (huile de noix de coco, stéarine, etc.) suivie d'un repos de quatorze jours environ, n'a pas donné de résultats satisfaisants. Partant du principe que la trioléine est plus difficilement saponifiable que la tripalmitine et la tristéarine, l'auteur a tenté de séparer la stéarine par saponification partielle et, après de nombreux essais, il s'est arrêté au mode opératoire suivant : agiter l'huile avec 14 à 16 0/0 d'une lessive de potasse à 25 0/0, puis abandonner au repos pour laisser l'huile claire se séparer ; on obtenait ainsi 72 à 78 0/0 de l'huile employée.

Pour savoir si la stéarine a été suffisamment séparée par ce procédé, l'auteur a examiné ensemble l'huile ainsi obtenue ainsi que deux échantillons de « Winter oil » américaine et un échantillon anglais. Il a immergé pendant 24 heures ces divers échantillons contenus dans des tubes bouchés en verre mince, dans de la glace. Ils ont été tous solidifiés. On les a ensuite placés dans une pièce dont la température était de 18° C. environ. Au bout de deux jours ils se sont tous clarifiés complètement, sauf l'échantillon anglais, qui a nécessité trois jours et demi.

En prolongeant le séjour dans la glace, soit de deux à sept jours, un temps proportionnellement plus grand a été nécessaire à la complète liquéfaction et classification ; les échantillons préparés ont été trouvés égaux aux huiles américaines et supérieurs à l'huile anglaise.

Échantillonnage du carbure de calcium. — E. BERNHEIMER (*Chem. Zeit.*, 1902, 61, 703-704).

L'échantillonnage du carbure de calcium est une opération délicate, qui ne doit être effectuée que par des hommes experts. L'opérateur doit, pendant l'échantillonnage, être pourvu d'un masque. Les fragments de carbure sont de grandeur très variable, depuis de gros fragments jusqu'à l'état de poussière, et sa qualité dépend de la teneur en produits non convertis et en parcelles de coke. L'Association allemande de l'acétylène a prescrit de prélever deux échantillons par fût ouvert, soit un vers le milieu et un à la surface ou à la base. Ce mode opératoire présente l'inconvénient de ne pas toujours tenir compte du poussier,

c'est-à-dire de ce qui est susceptible de passer au tamis de 1 mm. de maille. Le poussier se rassemble en général au fond du fût et, lorsque sa teneur est excessive, c'est un objet de contestation. Cette teneur ne doit pas excéder 5 0/0.

Le meilleur procédé d'échantillonnage consiste à vider le fût sur une surface métallique plane, étendre le carbure et le poussier de la manière la plus homogène possible et de prélever en deux endroits des échantillons de une livre chaque.

Pour des lots importants, on prélève des échantillons plus grands et les place, après les avoir bien mélangés, dans des récipients soigneusement fermés. Dans des transports de plus de 100 fûts, on en échantillonne 1 sur 10.

Les échantillons sont immédiatement placés en boîtes soudées; dans l'ouverture des fûts soudés, éviter de fondre la soudure par la chaleur, à cause des dangers d'explosion.

Traitement et séparation des terres rares de la famille du Thorium. — A. KOLB (*Journ. prakt. Chem.*, 1902, 13, 59-64).

Le traitement des terres monazites aboutit à un produit constituant le sultate de thorium brut, contenant comme impuretés, outre de faibles quantités d'oxyde ferrique et d'acide phosphorique, des terres rares, dont la complète séparation est fort importante.

Ces terres diffèrent de l'oxyde de thorium seulement par leurs propriétés basiques et leur séparation comporte l'emploi d'une substance plus basique que la thorine et moins basique que les autres terres de la cerite. L'aniline remplit ces conditions; les chlorures et nitrates du cerium, du lauthane, du didyme, de l'yttrium et de l'arbiun ne sont pas précipités en solution aqueuse par l'aniline, tandis que les sels de thorium le sont complètement. L'oxyde de zirconium est également précipité par l'aniline et, si cela est nécessaire, le zirconium et le thorium peuvent être séparés au moyen de la diméthylaniline.

Le mode opératoire est le suivant avec les solutions pures de thorium :

On ajoute un peu d'acide chlorhydrique ou nitrique à la solution diluée du nitrate, et on neutralise aussi complètement que possible avec de l'ammoniaque, chauffe à l'ébullition et, en agitant énergiquement, fait couler goutte à goutte de l'aniline jusqu'à trouble persistant. L'hydrate de thorium se précipite alors rapidement, surtout si on agite le liquide et chauffe de nouveau. Il faut éviter un trop grand excès d'aniline et le liquide chaud est dilué avec de l'eau chaude, puis abandonner au repos dans un endroit chaud. On lave le précipité par décantation avec de l'eau à 50° C. Des fois il y a formation, vers la fin du lavage, de pseudo-solutions; on l'évite par addition d'un peu d'aniline aux eaux de lavage.

Le précipité contient un peu de matière colorante dérivant de l'aniline, mais, après calcination, le résidu redevient complètement blanc.

Pour précipiter 0 gr. 2 de nitrate de thorium dissous

dans 50 cc. d'eau, il est nécessaire d'employer 1 cc. 5 d'aniline, sans addition d'acide chlorhydrique, ni neutralisation avec de l'ammoniaque, ou 0 cc. 4 d'aniline après addition de 5 cc. d'acide chlorhydrique dilué et neutralisation avec de l'ammoniaque.

Dans les mêmes conditions, en dissolvant le nitrate dans 100 cc. d'eau, il a fallu employer respectivement 4 cc. 5 et 1 cc. 8 d'aniline. Les résultats analytiques notés ont été satisfaisants.

Dans le cas du sulfate de thorium, les bases doivent être précipitées par l'ammoniaque, débarrassées par lavage de l'acide sulfurique et redissoutes dans l'acide chlorhydrique que pour être reprécipitées avec de l'aniline; pour précipiter directement le sulfate, il faut employer beaucoup d'aniline et la séparation complète ultérieure de l'acide sulfurique est très pénible.

Avant la précipitation par l'aniline, il faut réduire l'oxyde ferrique et l'oxyde cérique par addition d'acide sulfureux, sans quoi on obtient des précipités colorés, et le résidu de la calcination est brun. Si la teneur en oxyde ferreux ou en terres de cerium et yttrium est élevée, par rapport à la teneur en thorium, une seconde précipitation est nécessaire, car l'oxyde de thorium a une tendance d'entraîner avec lui les autres métaux.

Dosage de la formaldéhyde. — R. PFAFF (*Chem. Zeit.*, 1902, 61, 701).

La formaldéhyde mise en digestion avec l'hydrate d'hydrazine donne la formalazine $C^2H^4Az^2$. Cette réaction peut être utilisée pour le titrage quantitatif de l'aldéhyde formique. Une solution titrée d'hydrate d'hydrazine est nécessaire et, comme elle s'altère rapidement, il faut la titrer chaque fois au moment de l'emploi à l'aide d'une solution décimale d'acide sulfurique, se servant du méthylorange comme indicateur. Une molécule de SO^4H^2 se combine à deux molécules de Az^2H^4 , H^2O . On laisse en contact pendant une heure, dans une fiole bouchée, la solution de formaldéhyde à essayer avec un excès de solution titrée d'hydrazine et on détermine cet excès par titrage, par retour avec une solution acide de force connue.

Chaleur spécifique des lessives glycériques et de la glycérine brute. — AUGUST H. GILL, PH. D. et S.-B. MILLER (*Oil Paint and Drug. Reporter*, 4 août 1902, 26).

Ce travail a pour but de permettre le calcul de la surface de chauffe pour l'évaporation des lessives de saponification en vue d'extraire la glycérine.

Les données sur la question sont très rares et les nombres qu'on trouve dans les tables de Landolt et Børstein paraissent se rapporter à la glycérine pure.

Les auteurs, opérant sur un double effet, ont déterminé la chaleur spécifique calorimétriquement en opérant sur les échantillons suivants :

Échantillon A. — Lessives purifiées par addition d'acide sulfurique et persulfate de fer et passées au filtre-presse.

- » B. — Après concentration partielle.
- » C. — Au moment du soutirage de la première chaudière.
- » D. — Au moment du soutirage de la deuxième chaudière.
- » E. — Glycérine demi-brute (Half-coude).
- » F. — Glycérine brute.

Ces déterminations calorimétriques sont complétées par l'analyse chimique des échantillons, en vue de préciser l'influence des sels sur la chaleur spécifique.

Dans le mémoire original, l'auteur développe les procédés analytiques employés, nous nous bornons d'en résumer les résultats, en rappelant que la présence des sels (NaCl , Na_2SO_4) est due à l'opération du dessalage du savon et à celle de l'épuration des lessives.

Echantillons	Densité	NaCl 0/0	Na_2SO_4 0/0	Glycérine 0/0	Chaleur spécifique 0/0	Limites de température
A.....	1,126	11,1	2,3	6,2	0,8233	27°07—100°9 C.
B.....	1,163	12,5	non déterminé	8,0	0,7841	27,6 —101,8
C.....	1,206	16,4	4,2	8,1	0,7488	26,4 —100
D.....	1,243	18,9	2,9	16,4	0,7313	28,2 —101
E.....	1,294	9,4	0,4	53,5	0,6039	26,2 —100
F.....	1,330	5,4	très peu	87,0	0,4969	24,8 —104,5

Procédé au cyanure de Diehl pour l'extraction de l'or. — KNUSEN (Communication faite à *Inst. of Mining and Metall.*, 19 juin 1902).

Le procédé de Diehl convient particulièrement à certains minerais de Kalgoorlie présentant une composition moyenne suivante : or, 16 dwt. (24 gr. 881) à 5 1/3 oz. (165 gr. 827) à la tonne, de roche composée de 10,5 à 30,2 0/0 FeCO_3 ; 9,5 à 38,75 0/0 de CaCO_3 (et un peu de MgCO_3) et 40,75 à 77,8 0/0 de substance insoluble. Cette roche pulvérisée et grillée forme un ciment produisant des dépôts durs dans les percolateurs.

Le procédé Diehl évite cet inconvénient en traitant la matière brute.

Le minerai est d'abord finement pulvérisé, de préférence dans le moulin-trommel (tube-mill) de Krupp, composé d'un cylindre de 18 pieds de longueur et 4 pieds de diamètre, qu'on charge avec 4 tonnes de roche concassée. Les schlamms obtenus sont susceptibles de passer à travers un tamis de 200 mailles par lin. in. et 97 0/0 traversent un tamis de 220 mailles.

Les schlamms sont concentrés au moyen d'une série de spitzkasten jusqu'à une teneur de 40 à 50 0/0 de substance sèche et on en charge alors 100 à 125 tonnes dans des agitateurs, qu'on fait fonctionner pendant une heure à une heure et demie en ajoutant du cyanure de potassium (4,4 livres par tonne de substance sèche, d'une teneur de 1 à 3 oz. d'or à la tonne).

On ajoute ensuite 1,1 livre de bromure de cyanogène par tonne de substance sèche et on agit de nouveau pendant vingt-quatre heures. Si le minerai est très aurifère, on ajoute après huit heures d'agitation une nouvelle quantité de cyanure de potassium et de bromure de cyanogène ; et deux heures avant la fin de l'agitation 1 à 4 livres de chaux (d'habitude de 3 à 4 livres) par tonne, car il a été reconnu que le précipité en ce cas est plus pur.

Le chlorure de cyanogène est beaucoup moins efficace que le bromure de cyanogène.

Les « sludge » sont ensuite passés au filtre-pressé à 50 compartiments, chacun pouvant comporter un gâteau de

39 1/2 × 39 1/2 × 2 1/2 à 3 inches et pesant secs 1 3/4 à 2 cwt. (44 gr. 5 à 62 gr. 2). La filtration est activée par injection d'air comprimé à raison de 30 lb. par inch. carré au début et 50 à 75 livres vers la fin.

Les gâteaux sont ensuite lavés sur filtre avec 350 à 500 gallons d'une liqueur diluée et ensuite avec une égale quantité d'eau. On les sèche alors par insufflation d'air comprimé à raison de 80 livres par inch carré pendant dix à quinze minutes. L'opération dure environ deux heures. La solution aurifère filtrée passe ensuite dans des boîtes en zinc (zinc-boxes). Les eaux des spitzkasten et des filter-boxes sont groupées et dirigées vers les réservoirs d'alimentation. Leur teneur en cyanure de potassium, atteignant de 0,05 à 0,15 0/0 et des fois plus, n'entrave en rien le travail.

Si on se sert d'amalgamation et qu'un peu de mercure passe en solution, ou bien que ce dernier provienne du minerai (le minerai de Kalgoorlie contenant souvent de la coloradoite HgTe), on le régénère en retirant les « sludges » des « zinc-boxes » (boîtes en zinc) et les traitant avant le grillage. Ce retour des eaux, surtout en présence de cyanure, évite l'usure rapide des plateaux de cuivre.

Trois mines de Kalgoorlie : Hannan's Star, Lake View Consols et Hannan's Brown Hill exploitent ce procédé et donnent les détails suivants : les frais de traitement par tonne de minerai ont été de 37 s. 4,295 d. par le procédé de grillage et par le procédé de Diehl, ces frais, inclusivement les droits de 1 s. 9,916 d. ont été de 32 s. 9,03 d. ; le prix de l'or extrait, le procédé de grillage a été de 5 l. 12 s. 1,4 d., et, par le procédé de Diehl, de 5 l. 15 s. 9,4 d.

BREVETS D'INVENTION

SOMMAIRE DES BREVETS D'INVENTION LES PLUS RÉCEMMENT DÉLIVRÉS.

FRANCE

Produits et procédés chimiques.

318 496. — 7 février 1902. — Sté Produits Bayer. — Dérivés de l'anthraquinone.

- 318 553. — 10 février 1902. — The British Cyanides Co. — Traitement du gaz de houille pour la fabrication des sulfocyanures.
- 318 710. — 15 février 1902. — Von Hochstetter. — Fabrication d'acide acétique.
- 318 469. — 6 février 1902. — Degrange. — Composition de terres à modeler non siccatives.
- 318 677. — 14 février 1902. — Néel. — Conservation des ovules, suppositoires, capsules et pilules.
- 318 733. — 15 février 1902. — Ludwig. — Fusion du charbon.
- 318 745. — 17 février 1902. — Claes. — Acide sulfurique concentré transportable.
- 318 770. — 17 février 1902. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Fabrication d'anhydride sulfurique par contact.
- 318 883. — 20 février 1902. — Page. — Fabrication des peroxydes organiques.
- 318 932. — 21 février 1902. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Fabrication d'acide et anhydride sulfuriques par les résidus de pyrites grillés.
- 318 781. — 19 février 1902. — Efrem. — Tube pour substances facilement décomposables par les métaux.
- 318 923. — 21 février 1902. — Frerebaut. — Machine à émulsionner les liquides.
- 319 303. — 5 mars 1902. — Hatmaker. — Obtention de l'acide phosphorique par des phosphates minéraux.
- 312 615. — 5 mars 1902. — Senderens. — Add. Fabrication des anilines, toluidines et alcalis analogues.

Corps gras. Huiles. Vernis. Parfumerie. Savons.

- 317 683. — 11 janvier 1902. — Moret. — Machine à fabriquer la cire gaufrée.
- 317 828. — 16 janvier 1902. — Straup. — Composition pour le refroidissement des huiles de graissage.
- 318 045. — 24 janvier 1902. — Bernard. — Teinture pour cheveux et barbe.
- 318 129. — 27 janvier 1902. — Lewy. — Fabrication d'un produit gras d'éclairage.
- 318 267. — 31 janvier 1902. — Société Nya Radiator. — Centrifuge et procédé pour augmenter l'effet d'extraction des matières grasses.
- 316 323. — 3 février 1902. — Tédesco. — Décoloration des huiles végétales de peinture.
- 318 289. — 1^{er} février 1902. — Tédesco. — Fabrication des vernis.
- 318 499. — 6 février 1902. — Scheele. — Mélange de graisse animale, essence de térébenthine et crème.
- 318 541. — 10 février 1902. — Mc. Dougall. — Appareil à extraire la graisse et l'huile de la vapeur d'échappement.
- 319 074. — 25 février 1902. — Scammell. — Procédé pour solidifier et épaissir les huiles.
- 319 204. — 1^{er} mars 1902. — Bataille. — Appareil d'extraction par dissolvants des produits solubles des matières en grains, pâte, bouillie.

- 319 317. — 5 mars 1902. — Bagot. — Bidon de savon liquide pour lavabos.
- 231 010. — 5 mars 1902. — Tiemann. — Add. Transformation des membres de la série du citral (géraniol) en isomères pour la fabrication des parfums.
- 319 290. — 4 mars 1902. — Bisseuil. — Appareil à émulsionner les huiles pharmaceutiques.

Matières colorantes. Couleurs. Encres

- 318 806. — 18 février 1902. — G. für Anilin Fabrikation. — Colorants azoïques et produits intermédiaires pour les préparer.
- 318 919. — 21 février 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Colorants bruns tirant sur mordants.
- 318 920. — 21 février 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Substitution d'un radical aromatique dans des amines grasses.
- 319 018. — 24 février 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Colorants de la série de l'anthracène.
- 310 809. — 20 février 1902. — Fabrique de couleurs d'Aniline et d'Extraits Rod Geigy. — Add. Acides sulfoconjugués des dérivés alcoylés des p-amido-p-oxydialphylamines et colorants bleus soufrés.
- 315 573. — 27 février 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Add. Production de laques orangées.
- 319 390. — 7 mars 1902. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé de réduction de l'indigo.
- 319 453. — 10 mars 1902. — Société l'Industrie chimique à Bâle. — Préparation de colorants substantifs.

Electrochimie. Electrometallurgie.

- 319 404. — 8 mars 1902. — Stassano. — Réduction des minerais et affinage des métaux en four électrique tournant.
- 319 449. — 10 mars 1902. — Izart et Thomas. — Extraction électrolytique de l'antimoine des minerais sulfurés.
- 319 388. — 7 mars 1902. — La Cour. — Appareil à former et régénérer des cathodes en mercure.
- 284 125. — 1^{er} mars 1902. — Becker. — Add. Electrolyseur d'extraction de métaux plus légers que l'électrolyte.
- 319 187. — 28 février 1902. — Bouvier. — Obtention au four électrique des sulfures alcalins et alcalino-terreux.
- 319 189. — 1^{er} mars 1902. — Bouvier. — Obtention au four des oxydes alcalins et alcalino-terreux.
- 318 861. — 19 février 1902. — Compagnie parisienne de couleurs d'aniline. — Procédé pour réactiver les contacts de platine.
- 317 653. — 9 janvier 1902. — Bastian. — Compteur électrolytique d'électricité.

ALLEMAGNE

Produits et procédés chimiques.

- 132 025. — 31 janvier 1901. — Farbwerke V. Meister

- Lucius. — Thio-urées mélangées dans la série benzol et naphthaline.
- 131 980. — 19 avril 1901. — Merck. — Préparation d'éthers de morphine.
- 132 475. — 21 février 1901. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation d'oxybenzylhaloïdes par des phénols dérivés négatifs.
- 126 327. — 6 décembre 1900. — Palomaa. — Appareil à distiller à rallonges automatiques interchangeable.
- 124 239. — 17 octobre 1900. — Cantenot. — Appareil de vaporisation continue des solutions salines.
- 125 664. — 18 novembre 1900. — Sauerbrey. — Perf. aux appareils de vaporisation dans le vide.
- 127 505. — 19 février 1901. — Ichthyol G. — Classification des composés soufrés, dans l'action de l'acide sulfurique sur les huiles minérales.
- 127 577. — 7 décembre 1900. — Vorlander. — Préparation d'acide phénylglycine-o-carbonique.
- 127 699. — 26 janvier 1901. — Farbenfabriken V. Bayer. — Préparation de p-oxyanthraquinones halogènes dérivés.
- 127 087. — 4 mars 1899. — Douglas. — Procédé empêchant l'échappement du fluorure de silicium dans le traitement des phosphates.
- 124 376. — 11 avril 1896. — Mix. — Liquéfaction et solidification des gaz.
- 127 460. — 21 décembre 1897. — Eyles et Applegate. — Fabrication de carbonate ou sulfate de plomb.
- 127 467. — 29 octobre 1899. — Wegelin. — Préparation de suie.
- 127 838. — 11 octobre 1900. — Russlænger G. — Appareil à suie.
- 127 648. — 10 novembre 1899. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Acidyl-dérivés des éthers dialcoylés de l'acide phénylglycine-o-carbonique.
- 127 649. — 1^{er} décembre 1900. — Kalle et Cie. — Préparation de l'éther benzylique de l'acide cinnamique.

Caoutchouc. Celluloïd. Linoléum.

- 127 516. — 28 janvier 1900. — Cordner. — Masse caoutchoutée à base de « *tabernæ montana crassa* ».
- 127 230. — 20 février 1901. — Tonjes. — Fabrication du linoléum.
- 127 816. — 30 juin 1900. — Farbwerke, v. Meister Lucius. — Fabrication de masses analogues au celluloïd.
- 127 942. — 7 août 1897. — Spitteler. — Production par la caséine de masses analogues à la corne.
- 128 035. — 5 avril 1900. — Koch et Liebmann. — Feuilles de gélatine insoluble.
- 130 308. — 26 mai 1901. — Deussen. — Fabrication de mosaïque-linoléum.

Electrochimie. Electrometallurgie.

- 127 311. — 22 mars 1901. — Continentale Hochofengag G. — Fabrication de carbure de calcium.

- 131 345. — 15 janvier 1901. — Haas. — Electrolyseur à électrodes bipolaires.
- 126 606. — 8 septembre 1900. — Gysinge. — Four électrique à charge fondue par courant d'induction.
- 127 423. — 14 juillet 1900. — Palas, Cotta, Gouin. — Production électrolytique de sulfate de cuivre et d'alcali caustique.
- 127 089. — 3 juillet 1900. — Morani. — Porte-électrodes à surface de contact refroidie pour fours électriques.
- 127 340. — 26 août 1900. — Chavaria Contardo. — Four électrique à chargement continu.
- 127 727. — 22 juin 1900. — Farbwerke v. Meister Lucius. — Préparation électrolytique d'azoxyc composés.

ETATS-UNIS

Produits et procédés chimiques.

- 691 383. — 21 janvier 1902. — Hughes. — Composition de matière mucilagineuse et agglutinante.
- 691 469. — 21 janvier 1902. — Jeppesen. — Séparateur de liquide.
- 691 470. — 21 janvier 1902. — Jordan et Pittsburg Reduction Co. — Fabrication de l'hydrate d'aluminium.
- 691 606. — 21 janvier 1902. — Curran. — Four à sécher.
- 691 966. — 28 janvier 1902. — Osborne et Cornelison. — Procédé d'extraction de « Zein ».
- 692 018. — 28 janvier 1902. — Badische Anilin et Soda Fabrik. — Appareil pour fabriquer l'anhydride sulfurique.
- 692 102. — 28 janvier 1902. — Bachrach. — Nitrocellulose.
- 692 139. — 28 janvier 1902. — Hulin. — Fabrication de bioxyde d'hydrogène.

Electrochimie. Electrometallurgie.

- 690 958. — 14 janvier 1902. — Hunter. — Procédé de soudure électrique.
- 691 158. — 14 janvier 1902. — Meyer. — Solution électrolytique.
- 688 861. — 17 décembre 1901. — Keller. — Fourneau électrique.
- 691 822. — 28 janvier 1902. — Swinburne et Ashcroft. — Extraction de métaux des minerais sulfurés par traitement avec le chlore, le soufre et l'électrolyse.

AVIS

Nous sommes à la disposition de nos abonnés et de nos lecteurs, pour leur envoyer, au prix de 3 francs pour pour les brevets français et de 5 francs pour les brevets étrangers une copie complète (*sans dessins*) de chaque brevet mentionné dans ce numéro ou dans les numéros antérieurs. Accompagner chaque demande d'un mandat-poste.

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

LAVAL. — IMPRIMERIE PARISIENNE, L. BARNEOUD & C^{ie}.

Offres et Demandes de l'Industrie Chimique

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

OFFRES ET DEMANDES

UNE PREMIÈRE MAISON D'IMPORTATION DE MAGNÉSITE d'Eubée brute et calcinée demande représentant actif pour la France.

Adresser les offres à **M. NAUHARDT, 18, Boulevard Magenta, Paris.**

Ancien industrie très actif, chimiste, au courant des questions industrielles et commerciales, désirerait direction ou représentation d'une affaire industrielle ou commerciale. Pourrait au besoin fournir petite usine toute installée banlieue Paris. Références de premier ordre. — Ecrire au journal sous les initiales **A. L. 30.**

Jeune chimiste, sortant de l'Ecole industrielle et de la Faculté de Lyon, actuellement dans l'industrie, désirerait poste de voyageur d'une maison de produits chimiques ou similaires. — Ecrire **R. Chevroi, 10, rue de la Cité, à Villeurbanne (Rhône).**

Usine chaux hydrauliques et ciments naturels en fonctionnement et donnant des produits déjà connus sur la place pourrait être acquise ou louée dans d'excellentes conditions. — S'adresser à **M. P. BRUNIE, Ingénieur E.C.P. 101 rue de Mostaganem, Oran (Algérie).**

Chimiste diplômé, 30 ans, bien au courant de l'analyse minérale (voie sèche et humide), connaissant le traitement des minerais sulfurés complexes, désire nouvelle situation de chimiste ou chef de fabrication. — **A.-B. Bureau du Journal.**

Ingénieur-Chimiste, depuis 4 ans dans grande industrie relative aux divers matériaux de construction, cherche utilisation de ses connaissances sur installation, fabrication, contrôle, dans industrie similaire. France ou étranger. Ecrire **F. Gay, 14, rue des Chartreux (Lyon).**

BELGIQUE. — Fabrique de céruse, procédé hollandais en pleine activité, à remettre en Belgique, marque estimée, grande production, vente facile, exportation. — Ecrire **A. F. Z. Office de publicité. Bruxelles.**

Industriel, possédant vaste usine, désire s'adjoindre industrie alimentaire ou parfumerie savonnerie. — Affaire sérieuse donnant résultats. — On accepterait représentation. — Monopole Ouest, Centre et Est. — Faire offres : **Maillard à Coulombs (Eure-et-Loir).**

Un jeune homme sortant d'une école supérieure, connaissant la physique et la chimie, cherche un emploi. Ecrire : **Henri, 10, rue Châteaueau-Landon. Bonnes recommandations.**

PETITE CORRESPONDANCE

M. Louis Lahu à Lavans les St-Claude. — L'eau oxygénée se prépare par décomposition du peroxyde de baryum par les acides minéraux.

La production journalière dont vous parlez ne justifie pas une installation.

— Le produit mentionné à la fin de votre lettre nous est inconnu.

BIBLIOGRAPHIE

Guide pour l'examen des denrées et des boissons, par **MM. DAMVERGHIS**, professeur de chimie pharmaceutique à l'Université d'Athènes et **T. COMNENOS**, professeur de chimie à l'Ecole des Evelpides (Vol. in-8 gr. de 880 pages. Athènes 1902).

Publié en langue grecque, cet ouvrage est appelé à rendre un réel service, dans le pays qui l'a vu naître, aux chimistes, pharmaciens, médecins, ingénieurs, commerçants et industriels. Il est divisé en quatre parties. La première a trait à tout ce qui concerne les denrées alimentaires et les boissons ; c'est de beaucoup la plus importante, en raison même de son sujet.

Dans la seconde, sont plus particulièrement exposées les méthodes de recherches et d'analyse des produits industriels et agricoles. La troisième comporte la métallurgie et l'examen des métaux. Enfin, la quatrième partie présente une étude assez étendue, quoique générale, des matières n'appartenant qu'indirectement aux groupes précédents : elle intéresse même l'art militaire et la marine.

Les auteurs se sont inspirés, comme ils le devaient, des travaux de leurs devanciers : Chevalier et Baudrimont, Halphen, Villiers et Collin, Mansfeld, Classen, Lunge, etc... leur ont souvent prêté l'appui de leurs connaissances acquises et de l'expérimentation des méthodes analytiques préconisées ; mais grâce à certaines originalités de vue et à des observations qui leur sont bien personnelles, **MM. Damverghis et Comnenos** ont enrichi la littérature chimique de leur érudition incontestée et leur ouvrage, conçu dans un esprit essentiellement pratique est d'une utilité qui mérite de fixer l'attention des spécialistes.

Les eaux souterraines. Eaux potables ; eaux thermo-minérales ; recherche ; captage, par **FRANÇOIS MIRON**, licencié ès sciences physiques, Ingénieur civil. Petit in-8, avec 8 figures. Prix 2 fr. 50.

La question des eaux est toute d'actualité ; l'eau potable est l'une des grandes préoccupations des municipalités, et l'eau thermale souvent une cause de richesse pour toute une contrée.

Comment rechercher, capter et amener l'eau potable ou l'eau thermale : tels sont les points qui ont été traités par l'auteur d'une façon complète dans cet aide-mémoire.

PRIX-COURANT DES PRODUITS CHIMIQUES

SAUF VARIATIONS

Acétate d'alumine 8°.....	les 100 kil.	40	Chromate de potasse.....	les 100 kil.	155
— de soude cristallisé.....	—	45	Dextrine.....	—	50
Acétone en touries 58°.....	—	175	Ether sulfurique 56°.....	—	125
Acide acétique crist.....	—	145	— 60°.....	—	»
— 80° B. G.....	—	110	— 62°.....	—	130
— 40° B. G.....	—	58	— 65°.....	—	140
— borique poudre.....	—	74	Gélatine blanche.....	le kilogr.	4 25
— cristallisé.....	—	69	Glucose crist.....	les 100 kil.	80
— paillettes.....	—	84	— massé.....	—	80
— chlorhydrique 22° pur.....	—	35	Glycérine pure 30°.....	—	150
— 20/22° ordin.....	—	7 50	— blanche industrielle 28°.....	—	130
— citrique.....	—	320	— blonde.....	—	90
— fluorhydrique.....	—	120	Hyposulfite de soude photograph.....	—	25
— lactique 25°.....	—	6	— cristallisé industriel.....	—	20
— nitrique jaune 36°.....	—	31	Indigo en pâte.....	le kilogr.	9
— 40°.....	—	37	Iode.....	le kilogr.	31
— blanc 36°.....	—	32	Litharge en paillettes et poudre.....	les 100 kil.	54
— 40°.....	—	38	Lessive de potasse 36°.....	—	55
— pur 36°.....	—	50	— de soude 36°.....	—	35
— 40°.....	—	60	Magnésie calcinée.....	le kilogr.	2 75
— oxalique.....	—	75	Manganèse en grains (oxyde).....	les 100 kil.	30
— phénique cristallisé.....	—	225	— en poudre.....	—	25
— liquide ambré.....	—	35	— riche.....	—	35
— phosphorique blanc indust.....	—	125	Méthylène type régie.....	l'hectolitre.	128
— picrique cristallisé.....	—	325	Minium.....	les 100 kil.	52
— sulfureux.....	—	8	Naphtaline blanche.....	—	33
— sulfurique 53°.....	—	5 75	— paillettes.....	—	37
— 60°.....	—	6 75	Nitrate de baryte.....	—	52
— 66° ordinaire.....	—	9 50	— de potasse.....	—	55
— 66° pur.....	—	35	— de strontiane crist.....	—	77
— au soufre.....	—	16	Nitrite de soude.....	—	80
— tartrique.....	—	260	Orpin.....	—	105
Albumine d'œufs.....	le kilogr.	6	Orseille.....	—	65
— du sang.....	—	5	Oxalate neutre de potasse.....	—	115
Alcool pur 90°.....	l'hectolitre.	26 50	Oxychlorure d'étain.....	—	180
— dénaturé 90°.....	—	45	Oxyde de cuivre.....	—	225
Alun épuré.....	les 100 kil.	45	— de fer noir.....	—	115
— ordinaire.....	—	14 50	— rouge.....	—	33
— de chrome.....	—	30	Ozokérite.....	—	130
Amidon en marrons.....	—	33	Paraffine raffinée.....	—	155
— de blé fleur.....	—	56	Permanganate de potasse.....	—	145
Ammoniaque du gaz 22°.....	—	35	Phosphate de soude industriel.....	—	33
— liquide 28/29°.....	—	60	Potasse d'Amérique vraie.....	—	95
— pure.....	—	80	— caustique.....	—	78
Arséniate de potasse pharm.....	le kilogr.	3	— perlasse.....	—	53
— de soude.....	—	2 50	Prussiate jaune de potasse.....	—	180
Arsenic en poudre.....	les 100 kil.	45	Sel ammoniac pour piles.....	—	68
Benzine cristallisable.....	—	60	— blanc.....	—	133
— lourde industrielle.....	l'hectolitre.	65	— de soude 90/92.....	—	16
— type régie.....	—	60	— Solvay 80/85.....	—	24 50
Bi-carbonate de potasse.....	les 100 kil.	105	Silicate de soude.....	les 100 kil.	12
— de soude.....	—	50	— de potasse.....	—	23
Bi-chromate de potasse.....	—	78	Soude caustique.....	—	55
— de soude.....	—	58	— purifiée.....	—	175
Bi-oxyde de baryum.....	—	130	Soufre en canons.....	—	27
Bi-sulfite de chaux 41°.....	—	10	— fleurs.....	—	50
— de soude 35°.....	—	17	— précipité.....	—	132
Borax cristaux.....	—	50	Sulfate d'alumine.....	—	16
— poudre.....	—	45	— de baryte.....	—	12
Borate de manganèse.....	—	175	— de cuivre.....	—	63
Camphre en pains.....	—	625	— de fer cristallisé.....	—	8
Carbonate d'ammoniaque.....	—	140	— de magnésie.....	—	15
— de soude cristallisé.....	—	10	— de manganèse.....	—	100
— de magnésie.....	le kilogr.	10	— de nickel.....	—	142
Carbure de calcium.....	les 100 kil.	45	— ammoniacal.....	—	120
Cérésine blanche.....	—	210	Sulfate de soude neutre.....	—	8 50
— ordinaire.....	—	200	— anhydre.....	—	90
— jaune.....	—	185	— acide.....	—	10
Céruse broyée surfine.....	—	52	Sulfate de zinc aiguilles.....	—	25
— poudre fine.....	—	50	Sulfite de soude 35°.....	—	18
Chlorate de baryte.....	—	190	Sulfure d'antimoine.....	—	62
— de potasse.....	—	125	— de carbone.....	—	70
— de soude.....	—	160	Sulfure de sodium.....	—	27
Chlorure de baryum.....	—	23	Sulfo-carbonate de potasse.....	—	52
— de calcium fondu.....	—	15	Tannin à l'éther.....	le kilogr.	6 50
— desséché.....	—	29	— à l'alcool.....	—	5
— de chaux 105/110.....	—	22	Tartre blanc crème.....	les 100 kil.	200
— de zinc exempt de fer.....	—	»	Verdet.....	—	190
— ordinaire.....	—	22			