

# REVUE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE

ET DE LEURS APPLICATIONS INDUSTRIELLES

---

## SOMMAIRE DU N° 12

**A. Brochet** : La préparation industrielle des chlorates et hypochlorites par voie électrolytique.

**J. Desalme** : Les matières premières pour la parfumerie à l'Exposition universelle de 1900.

*Chronique* : Société royale de Londres. — Académie des Sciences.  
Table des matières.

---

## LA PRÉPARATION INDUSTRIELLE DES CHLORATES ET HYPOCHLORITES PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE <sup>(1)</sup>

par ANDRÉ BROCHET.

### II. — Industrie des Hypochlorites.

*Historique.* — En 1820 déjà, Brand blanchissait, paraît-il, du calicot par l'électricité en le faisant passer entre deux lames de platine servant d'électrodes; mais ce ne fut guère que vers 1882 qu'un certain nombre de recherches furent faites sur le même sujet, parmi lesquelles je citerai celles de MM. Naudin et Bidet. Le prix élevé de l'énergie à cette époque, où les dynamos commençaient seulement à être employées dans l'industrie des dépôts électrochimiques, ne laissait guère prévoir que l'opération pût devenir industrielle. Le premier appareil essayé pratiquement fut celui de M. Hermite, autour duquel on fit grand bruit, mais qui semble à peu près oublié aujourd'hui. L'appareil industriel devait servir surtout au blanchiment; en

(1) Voir *Rev. Phys. Chim.*, 4<sup>e</sup> année, p. 433.

outre, un appareil domestique devait permettre de faire chez soi à bon compte de « l'Hermitine », liquide précieux pour le blanchiment et la désinfection. Malheureusement le prix élevé de l'énergie dans les villes n'en permettait pas l'emploi ; de plus, il présentait l'inconvénient d'être construit à « l'envers », si l'on peut s'exprimer ainsi. En effet, le principe de toute production électrochimique est le suivant :

*Les actions secondaires sont d'autant plus sensibles que la solution est plus concentrée et la densité de courant plus faible à l'électrode intéressée.*

Or, dans cet appareil, les cathodes étaient démesurément grandes, de sorte que la réduction était considérable et le rendement très mauvais de ce fait.

Un certain nombre d'appareils sont employés actuellement, ils sont presque tous montés à électrodes bipolaires.

*Emploi des électrodes bipolaires.* — Les industries ayant à employer des électrolyseurs sans diaphragme utilisent d'une façon à peu près générale des appareils à électrodes bipolaires. Voici en quoi ils consistent.

Supposons une série de bacs montés en tension : chacun de ces bacs exigera pour une densité de courant une température et une concentration déterminée de l'électrolyte, une certaine différence de potentiel aux bornes, mettons 5 volts. Si les machines employées sont à haut voltage, par exemple dans une papeterie où l'on désire employer à la fabrication des hypochlorites la machine servant à l'éclairage de l'usine, on aura à monter en tension une vingtaine de bacs, ce qui est assez compliqué et par la réunion des électrodes et par la circulation des liquides. Les frais de main-d'œuvre et d'entretien seront donc très élevés. De plus, les bornes seront rapidement attaquées par l'hypochlorite entraîné mécaniquement. Or l'oxyde de cuivre qui pourra en résulter possède au plus haut point avec ceux de nickel et de cobalt la propriété de décomposer l'hypochlorite. S'il en tombe dans les cuves, les rendements pourront donc baisser considérablement. Enfin, dans ce genre d'appareils n'ayant que deux électrodes, la moitié de la surface reste inutilisée. Si on monte plusieurs électrodes en quantité dans le même bain, la surface inutilisée diminue, mais d'un autre côté l'intensité nécessaire augmente, ce qui est toujours gênant

On tourne ces difficultés de la façon suivante.

On prend un bac long dans lequel on fait des séparations avec le



produit servant d'électrode, des lames de platine par exemple. Si on relie les lames extrêmes aux pôles d'une machine, l'ensemble fonctionnera comme une série d'électrolyseurs montés en tension.

Chaque électrode jouera d'un côté le rôle d'anode et de l'autre celui de cathode.

Les avantages d'un tel système seront les suivants :

- 1° Pas de connexion, sauf aux extrémités ;
- 2° Ensemble d'un voltage assez élevé ; si l'on compte 5 volts par cuve, il en faudra donc 22, soit 23 électrodes pour un appareil que l'on pourra installer sur un circuit d'éclairage. La mise en marche et l'arrêt se feront avec la plus grande facilité, comme cela a lieu pour les lampes ;
- 3° Étant donné le grand nombre de bains que l'on pourra ainsi mettre en tension, on opérera toujours à faible intensité, ce qui est très avantageux sous tous les rapports ;
- 4° La densité de courant sera toujours très bien répartie sur la surface de l'électrode, ce qui n'a pas toujours lieu avec l'autre système, surtout lorsque l'on emploie des lames de platine qui sont toujours très minces et ne reçoivent le courant qu'en un seul point ;
- 5° Enfin grande simplification dans la circulation du liquide, puisqu'il suffit d'une entrée et d'une sortie pour tout le système. La circulation se fait à l'intérieur même du bac en plaçant les électrodes en chicane ; il en résulte bien une perte par dérivation, mais on peut la rendre insignifiante.

*Préparation des hypochlorites.* — Lorsqu'on électrolyse une solution de chlorure alcalin, le rendement en hypochlorite est, comme nous l'avons vu, presque théorique au début, puis décroît rapidement par suite de la réduction de cet hypochlorite et de son électrolyse qui donne de l'oxygène et du chlorate. L'addition de chromate permet d'éviter la réduction et d'obtenir un titre un peu plus élevé, mais on comprend qu'on ne peut employer cet artifice dans l'industrie des décolorants ; d'ailleurs, l'augmentation de degré est peu intéressante du moment que l'on ne peut arriver au titre commercial.

Dans les usines de blanchiment, on se contente de préparer des hypochlorites avec une teneur de 3 à 6 grammes par litre, soit environ 2 degrés chlorométriques. Dans ces conditions, on peut arriver à un rendement calculé d'après la quantité d'électricité de 60 à 80 %. D'ailleurs, ces solutions sont encore trop concentrées pour l'usage, puisque l'on emploie seulement des solutions titrant, suivant les matières à blanchir, 0°2, 0°3 et tout au plus 0°5.

Le produit le plus employé dans la fabrication des liqueurs de blanchiment est le sel marin qui est très bon marché et donne des solutions absolument neutres. On a prétendu que, au cours de l'électrolyse, il se dégage du chlore et que le liquide devient alcalin.

Førster a montré que cette alcalinité était inférieure à  $\frac{N}{500}$  et qu'elle dépendait surtout de la disposition des électrodes et de la facilité qu'avait le chlore formé vers la surface libre du liquide de se dégager.

Autrefois on préconisait les chlorures de calcium et de magnésium et l'on attribuait aux solutions ainsi obtenues un pouvoir décolorant et désinfectant beaucoup plus considérable. En 1894, M. Lambert (*Bull. Soc. Chim.*, 3<sup>e</sup> série, t. XI, p. 650) montre qu'il n'en était rien au point de vue désinfection et que les hypochlorites électrolytiques avaient exactement les mêmes propriétés à titre égal que ceux obtenus par voie chimique.

La vraie raison de ce fait vient d'être donnée récemment (Sieverts; *Z. Elch.* t. VI, pp. 364 et 374). Lorsque l'on électrolyse une solution de chlorure alcalin, il y a formation uniquement d'hypochlorite et la solution reste neutre; si on électrolyse une solution de chlorure de calcium, il se dépose de la chaux à la cathode et le liquide renferme de l'acide hypochloreux libre, environ 30 % du total; avec le chlorure de magnésium, presque tout l'acide hypochloreux se trouve à l'état de liberté, 94,8 %. Ces faits sont dus évidemment à l'insolubilité relative de la chaux et de la magnésie.

On conçoit que, dans ces conditions, le blanchiment soit beaucoup plus rapide; on sait, en effet, que l'acide hypochloreux est l'agent actif; sa destruction donne de l'acide chlorhydrique qui en met une nouvelle dose en liberté et ainsi de suite, tandis qu'une solution neutre agit plus lentement. C'est ainsi qu'une solution électrolytique à base de sel de magnésium blanchissait en dix secondes ce qui demandait trois heures et demie en employant le sel de sodium de même degré. Il est probable que si la dernière solution avait été légèrement acidulée, elle eût donné le même résultat.

Les expériences de Sieverts sont intéressantes; elles demandent à être complétées de façon à voir si, à titre chlorométrique et acidité équivalents, les solutions électrolytiques ont vraiment un pouvoir décolorant supérieur à celles obtenues par voie chimique. Cela est peu probable.

Il y a lieu d'ajouter que les solutions à base de sels de calcium et



de magnésium étant acides ne se conservent pas par suite de la transformation de l'acide hypochloreux en acide chlorique, elles perdent donc rapidement leur titre.

La préparation des hypochlorites ne présente rien de bien spécial; l'opération devra être faite de préférence à la température ordinaire pour éviter la transformation de l'hypochlorite en chlorate; on fera donc des circulations assez rapides du liquide, que l'on refroidira au besoin dans des bacs spéciaux. La solution étendue que l'on obtient ne pouvant être commerciale, le produit sera consommé sur place.

Ces solutions ont deux applications: le blanchiment de la pâte à papier, de la cellulose, de certaines étoffes de coton, lin, chanvre, jute, ramie, etc., en un mot de toutes les fibres végétales; la désinfection des eaux industrielles, des eaux d'égouts, etc.

Dans le premier cas, le sel employé pourra servir indéfiniment, ce qui permettra d'utiliser des solutions assez concentrées, meilleures conductrices; la préparation de la liqueur de blanchiment et son emploi se feront dans des appareils différents. Il suffira de remplacer le sel entraîné mécaniquement par les matières traitées.

L'hypochlorite de chaux de provenance chimique, que l'on emploie actuellement, présente l'inconvénient d'être d'un usage peu commode, de donner, lorsque l'on fait la solution ou qu'on la transforme en hypochlorite de sodium, un dépôt volumineux, difficile à filtrer. De plus, ces solutions sont toujours alcalines et présentent l'inconvénient de favoriser la transformation de la cellulose en oxycellulose.

Les liquides électrolytiques peuvent, au contraire, être obtenus rigoureusement neutres; ils permettent de ce fait une économie d'acide.

Enfin ces hypochlorites sont préparées par celui même qui en a besoin, ce qui est toujours avantageux, au point de vue économique, pour les usines disposant d'une forte puissance.

Étant donné le bon marché du sel, on ne cherche pas toujours à le récupérer; on emploiera alors des solutions salées de faible teneur, de façon à utiliser le produit le mieux possible.

*Appareils destinés à la préparation des hypochlorites. Appareils Hermite.*

— On en a construit deux types. Dans l'appareil industriel, les anodes étaient formées de toiles de platine maintenues dans des cadres en ébonite. Ces cadres étaient jumelés et montés ensuite en quantité. Entre ces anodes se trouvaient des cathodes formées de dis-

ques en zinc montés sur un arbre et animés d'un mouvement de rotation. Il existait deux séries de cathodes correspondant aux séries d'anodes. Les deux arbres étaient fixés directement sur la cuve, qui agissait également comme cathode. L'électrolyte était formé d'une solution renfermant par mètre cube 50 kilos de sel marin et 5 kilos de chlorure de magnésium. D'après ce que nous avons vu, il y a formation surtout d'acide hypochloreux et de magnésie qui reste en partie à l'état de boue sur les cathodes; le dépôt qui se forme est enlevé par des frottoirs se trouvant sur les cadres anodiques. L'appareil industriel demandait de 1.000 à 1.200 ampères et 5 à 6 volts; il absorbait de 8 à 9 chevaux.

L'appareil produisait en vingt-quatre heures une solution dont le pouvoir blanchissant était égal à celui de 125 kilos de chlorure de chaux, soit environ 40 kilos de chlore actif. Or, 1.200 ampères ne peuvent donner pendant ce temps que :

$$1200 \times 24 \times 1,325 = 38 \text{ kilos de chlore.}$$

On avait donc un rendement plus fort que la théorie, mais il ne faut pas oublier que l'on admettait alors (et cela est encore admis aujourd'hui) que le pouvoir blanchissant des hypochlorites électrolytiques était plus considérable que celui des hypochlorites préparés par voie chimique. Nous avons dit que cela tenait évidemment à ce que ces solutions, à base de chlorure de magnésium, renfermaient de l'acide hypochloreux et que l'on comparait ces solutions avec des hypochlorites à réaction alcaline ou tout au moins neutre, dont l'action était infiniment lente. Il est probable que dans les mêmes conditions l'action serait la même. L'estimation d'un hypochlorite électrolytique déterminé d'après son pouvoir blanchissant ne pourra être exacte que si on le compare avec un hypochlorite obtenu par voie chimique, *mais placé exactement dans les mêmes conditions d'acidité.*

D'autre part, M. Lambert (loc. cit.) a trouvé que par l'emploi de l'eau de mer on arrivait à un rendement moyen de 40 %, avec le sel marin à 32 grammes par litre un rendement de 65 à 70 %.

Dans l'appareil domestique, la cuve électrolytique était formée d'un cylindre en fonte servant de cathode, dans lequel plongeait un fil de platine servant d'anode; un certain nombre de ces cuves étaient fixées sur un tube servant à amener le liquide à électrolyser qui pénétrait ainsi par la partie inférieure et s'écoulait par la partie supérieure dans un collecteur. Les appareils élémentaires étaient



montés en tension et de telle façon que l'ensemble pouvait être mis sur un circuit à 110 volts.

On voit, d'après cela, que l'appareil ne pouvait donner de bons résultats, étant donné la grande surface cathodique. De plus, le prix de l'énergie dans les villes rendra toujours impossible la préparation pour les usages domestiques des hypochlorites électrolytiques, par suite du bon marché des produits préparés par voie chimique.

*Appareil Corbin.* — Il est employé à Lancey dans la papeterie Bergès.

Il est à électrodes bipolaires ; chaque électrode se compose d'une lame de platine sertie dans un cadre en ébonite ou autre matière analogue. Ces cadres sont ajustés dans une caisse et forment autant de compartiments.

Les électrodes extrêmes reçoivent le courant de la façon suivante : les parois opposées de la cuve dans le sens de la longueur sont munies de deux ouvertures carrées à fermeture analogue à celle de trous d'homme. La plaque métallique est doublée de platine. Elle obture l'ouverture par l'intermédiaire d'un bourrelet élastique. La vis servant à assurer la fermeture amène le courant.

Pour assurer la conservation des électrodes, on change de temps en temps le sens du courant.

L'appareil renferme 13 lames de platine et absorbe 120 volts et 150 ampères, soit environ 25 chevaux. On voit donc *a priori* que son rendement en énergie doit être faible ; en effet, chaque cuve absorbe près de 10 volts ; cela tient à ce que la solution employée est très étendue : elle est seulement à 2°5 Baumé, ce qui correspond à 25 grammes de chlorure de sodium par litre. Le même liquide sert indéfiniment. Malgré ces deux raisons, la perte en sel est encore assez grande, puisqu'elle représente 20 kilog. pour 100 kilog. de pâte de bois. Le liquide circule d'une façon continue ; il sort d'un récipient, arrive dans l'électrolyseur, puis dans un réfrigérant ; il passe alors dans la pile de blanchiment où il se trouve en contact avec la pâte de bois chimique, c'est-à-dire traitée au bisulfite de chaux d'après le procédé de Mitscherlich, et déjà blanchie. On ne traite d'ailleurs par ce procédé que les qualités extra-blanc. Ces piles ont 2 mètres de diamètre, 1 de hauteur, 5 de longueur ; elles tiennent 750 kilog. de pâte qu'un agitateur fait circuler continuellement. L'écoulement continu se fait au moyen d'un tambour qui puise le liquide dans la pile d'une façon constante et l'envoie dans un bac à double fond, d'où il est remonté dans le premier réservoir par

une pompe centrifuge. Lorsque la pâte a un temps de contact suffisant, on l'envoie dans le bac à double fond où elle s'égoutte.

On admet que pour amener à l'extra-blanc 100 kilog. de pâte de bois il faut 20 kilog. de chlorure de chaux; on voit donc que chaque appareil blanchissant en vingt-quatre heures 750 kilog. de pâte produit l'équivalent de 150 kilog. d'hypochlorite, soit 50 kilog. de chlore.

La dépense sera donc :

150 kilog. de sel (20 kilog. $\times$ 7,5) à 5 fr.....	7.5
600 chevaux-heures (25 $\times$ 24) à 0 fr. 0115 (100 fr. ch. an.)	6.90
Soit.....	14.40

Ce qui remet le kilogramme de chlore à 0 fr. 29, plus les frais d'amortissement, main-d'œuvre, etc.

*Appareil Kellner.* — Les différents modèles de cet appareil sont employés avec succès, notamment dans les usines allemandes; ce sont des perfectionnements successifs du type primitif.

Le modèle primitif se composait d'une cuve sur les parois de laquelle se trouvent disposés un certain nombre de liteaux alternant d'une face à l'autre; ces liteaux portent des électrodes, se trouvant ainsi disposées en chicane, entre lesquelles circule l'électrolyte. Ces électrodes étaient en charbon ou en métal platiné du côté servant d'anode.

Dans le cas où l'on emploie des électrodes en charbon, il faut mettre à la suite de l'électrolyseur un filtre formé de coton de verre pressé entre deux lames de verre ou de porcelaine perforées, destiné à arrêter les particules de charbon entraînées provenant de la désagrégation des électrodes. Les lames plaquées platine ne sont pas d'un bon usage. Cet appareil présentait l'inconvénient d'avoir des électrodes à grande surface; en outre, le liquide s'échauffait beaucoup.

Le nouvel appareil se compose d'une cuve en grès portant sur ses parois opposées des rainures destinées à maintenir les plaques de verre perforées, divisant ainsi la cuve en vingt compartiments d'une largeur de 2 centimètres. Ces lames de verre servent de support aux électrodes de la façon suivante: de chaque côté se trouve une toile de platine; ces toiles sont cousues ensemble au moyen de fils de platine passant à travers les trous et assurant la conductibilité du système, tout en le maintenant.

Un autre dispositif consiste à supprimer les toiles de platine et à employer simplement des fils traversant les lames de part en part,



ces lames pouvant être soit en verre, soit en ébonite. Enfin, dans le dernier modèle figurant à l'Exposition, la lame de verre est tout simplement entourée d'un fil de platine iridié, enroulé en spirale autour d'elle.

La lame de verre est maintenue dans les rainures par serrage dans des gaines en caoutchouc. Les électrodes extrêmes sont formées de cadres constitués par des tiges de cuivre habillées de tubes de platine, ces cadres supportant une toile de platine.

L'électrolyte est formé d'une solution de sel marin généralement à 40° Baumé %, soit 110 kilog. par mètre cube. Il entre dans l'électrolyseur par une grosse tubulure placée à la partie inférieure et sort par une série de trop-pleins placés entre les lames de verre.

On règle la vitesse du débit de façon que le liquide sorte avec une teneur de 0,05 % de chlore; il tombe alors dans un collecteur placé à la partie inférieure de l'appareil et dans lequel se trouve un serpentín en plomb durci dans lequel circule un courant d'eau froide. Une pompe centrifuge également en plomb antimonié remonte le liquide qui circule alors d'une façon continue, jusqu'à ce qu'il renferme de 0,7 à 1 % de chlore.

D'après les données de la maison, un appareil consommant en moyenne 112 volts et 114 ampères (soit 19 chevaux-vapeurs) donne en trois heures 350 litres d'une solution renfermant 0,85 % de chlore, soit 5,5 kilog. de chlore actif. Le prix de ce chlore peut donc s'évaluer ainsi :

650 litres, soit 71,5 kilog. de sel à 2 fr. les 100 kilog.....	1.43
19 chev.-v. pendant 3 heures, soit 57 chev.-v.-heures à 0,0294.	1.68
Amortissement calculé sur un jour à 10 % du prix.....	1 »
Soit pour 5.5 kilogs de chlore.....	4.11

Ce qui remet le kilogramme de chlore à 0,745.

Si nous faisons le calcul du rendement chimique en quantité, nous voyons que, marchant avec 20 électrodes pendant trois heures à 114 ampères, nous devons obtenir :

$$\frac{20 \times 114 \times 3 \times 35,5}{26,8} = 9 \text{ kilogs.}$$

$$\text{Soit un rendement de } \frac{5,5}{9} = 0,612 \text{ ou } 61,2 \%$$

Ce rendement n'est donc pas très élevé, étant donnée la faible teneur que l'on cherche à obtenir.

Cet appareil, construit par la maison Siemens et Halske, est exploité par la maison Gebauer, de Charlottenbourg.

*Appareil Haas et Ettel.* — Cet appareil est à électrodes de charbons, la cuve est munie de rainures pour maintenir les électrodes au-dessous desquelles se trouvent des plaquettes non conductrices destinées à éviter les courts-circuits produits par les boues qui se déposent dans le fond de l'appareil. Les électrodes sont bipolaires et peuvent durer quinze mois environ. La cathode finale est formée d'une plaque de fer.

Le liquide ne doit pas rester dans l'appareil lorsque celui-ci ne fonctionne pas; à cet effet, la cuve est montée sur un bâti en fer et peut recevoir un mouvement de rotation autour d'un axe horizontal; il est alors facile de la laver par un courant d'eau.

On emploie une solution de sel de Stassfurt dénaturé au pétrole, 1 p. 4.000, ou à la naphthaline; cette solution renferme 20 kilogs par mètre cube; elle est faite dans une cuve en bois munie d'un agitateur et est envoyée dans l'électrolyseur; elle circule dans celui-ci en passant alternativement dessus et dessous les électrodes pour changer de compartiment; à sa sortie, elle est légèrement trouble par suite de particules de charbon entraînées; elle passe alors dans trois bacs de décantation d'où elle sort limpide.

On règle le débit suivant la richesse de la solution que l'on veut obtenir; on peut s'assurer de la richesse de la solution par un moyen très ingénieux basé sur l'échauffement. Dans les conditions où l'on opère, un échauffement de 5 degrés entre l'entrée et la sortie du liquide correspond à 1 gramme de chlore environ par litre de solution. On s'arrange en général à avoir une augmentation de 15 degrés, ce qui correspond à 3<sup>es</sup> de chlore par litre (environ 1 degré chlorométrique). L'appareil est en conséquence muni de deux thermomètres à l'entrée et à la sortie du liquide.

La maison Haas et Stahl, de Aue (Saxe), construit trois types d'appareil marchant à 110 volts, pouvant produire en dix heures 1.200, 3.000 et 2.000 litres de solution à 2,5-3 grammes de chlore par litre avec des intensités de 25, 40 et 60 ampères.

L'appareil moyen permet de fabriquer par jour 9 kilos de chlore; la dépense est la suivante :

150 kil. de sel dénaturé à 20 fr. la tonne, transport	
compris.....	3 <sup>fr.</sup>
70 chevaux-heures à 0,0355.....	2 50
Amortissement 20 % en 300 jours.....	2 30
Soit pour 9 kil.....	7 80



Si nous comptons le prix du chlore, nous avons 7 fr. 80 pour 9 kil., soit 0 fr. 855 par kilog.

Le rendement chimique en quantité est donné par le calcul suivant :

$$\begin{aligned} \text{Chlore par heure} &= 20 \times 40 \times 1.325 = 1060 \\ \text{— dix heures} &= 10600 \end{aligned}$$

$$\text{Rendement } \frac{9}{10.6} = 0,848 \text{ ou } 84.8 \%$$

*Appareils divers.* — Il faut encore citer : celui de *Stepanow*, formé de caisses en plomb servant de cathodes avec des anodes en platine ; celui de *Brochoki*, dont les cathodes sont formées de lames de plomb et les anodes de toile de platine ; enfin les appareils de la maison *Schukert* et les appareils *Vogelsang*, sur lesquels nous n'avons pas de renseignements.

Il faut signaler également les *blocs de blanchiment* proposés par Kellner et qui sont formés de lames de platine parallèles, séparées les unes des autres par des supports isolants.

L'ensemble constitue un jeu d'électrodes bipolaires que l'on place à même les cuves de blanchiment. L'inconvénient de ces appareils est que les pertes par dérivation sont très grandes.

*Emploi des hypochlorites électrolytiques.* — Les hypochlorites électrolytiques sont employés surtout pour le blanchiment des matières d'origine végétale. Ils présentent comme avantages de pouvoir être préparés directement par le consommateur et avec une main-d'œuvre insignifiante. Alors que les hypochlorites de chaux et de soude sont généralement alcalins et nécessitent de ce fait une certaine quantité d'acide, les produits électrolytiques peuvent être obtenus rigoureusement neutres.

En France on emploie peu encore les hypochlorites électrolytiques ; au début, un certain nombre d'installations furent faites avec les appareils *Hermite*, mais la plupart furent soit abandonnés, soit remplacés par d'autres ; c'est ainsi qu'à l'usine de Lancey les appareils Corbin sont actuellement employés pour le blanchiment de la pâte de bois. On utilise également quelques appareils Haas et Oettel ou Kellner. En Allemagne cette industrie est plus développée pour le blanchiment des textiles. Une puissance de 700 chevaux environ est utilisée avec des appareils Kellner et de 500 avec des appareils Haas et Oettel ; en outre, on emploie un certain nombre d'appareils Vogelsang.

En Suède, une usine importante vient d'être installée par la maison Schukert. Elle doit assurer le blanchiment de 14 tonnes de cellulose par jour et nécessitera une puissance de 390 chevaux et une consommation de 5 à 6 tonnes de sel de Stassfurt.

La production sera de 800 à 850 kilogrammes de chlore actif, à raison d'une teneur de 14 à 15 grammes par litre. Le prix de revient sera par jour de 182 couronnes (256 francs).

Les hypochlorites électrolytiques ont été préconisés également pour la désinfection. Une seule usine importante fonctionne actuellement, celle de la Havane, qui peut produire par 24 heures 700 mètres cubes à 1 gr. 2 de chlore par litre, soit 840 kilogrammes de chlore par jour pour une puissance de 500 chevaux. Mais ces chiffres sont erronés: ils représentent probablement les valeurs du projet définitif; en effet, l'installation comprend simplement 8 bacs de 6 volts et 1.200 ampères, ce qui représente théoriquement environ 300 kilogrammes de chlore.

Dans les prix de revient donnés plus haut, les valeurs sont plus ou moins homogènes, étant donnée la diversité des prix et des appréciations. On ne peut guère de ce fait comparer entre eux les différents procédés et appareils.

*Comparaison entre les divers procédés de fabrication des hypochlorites.*

Nom du procédé ou de l'installation.	Différ. de potentiel,	Intensité.	Puissance en chevaux.	Durée de l'essai.	Chlore produit.	Chlore théorique.	Rendement.	Chlore par cheval-jour.	Prix du kilogramme.
Hermite. ....	5.6	1200	8.5	24 h.	41.6	38	?	4 <sup>k</sup> 9	
Corbin. ....	$\frac{120}{14}$	150	25	34	50	67	74.5	2 <sup>k</sup>	0.29
Kellner. ....	$\frac{102}{20}$	114	19	3	5.5	9	61.2	2 <sup>k</sup> 320	0.745
Haas et Ettel. ...	$\frac{110}{21}$	45	7	10	9	10.15	88.6	3 <sup>k</sup> 080	0.865
Billingsfors. ....			390	24	840	?	?	2 <sup>k</sup> 135	0.31
Havane. ....	6	1200 (8)	500	24	840	302	?	1 <sup>k</sup> 68	

Dans le tableau ci-dessus nous avons réuni les principales constantes des différents appareils, la différence de potentiel indiquée correspondant à la valeur pour l'ensemble, le chiffre placé au-dessous indiquant le nombre de bacs élémentaires dans le cas d'électrodes bipolaires. Le poids du chlore correspond soit au produit dosé, soit au produit estimé d'après son pouvoir blanchissant et obtenu pendant le nombre d'heures indiquées dans la colonne précédente; ensuite se trouve le chlore théorique produit pendant le même laps de temps, puis le rendement: rapport de ces deux valeurs; enfin, le



chlore produit par cheval-jour et le prix de revient du kilogramme.

Nous avons indiqué pourquoi dans le procédé Hermite et l'installation de la Havane les rendements paraissent fantaisistes.

(A suivre.)

## LES MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA PARFUMERIE

A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE PARIS 1900

par J. DESALME.

Les produits exposés par cette industrie forment trois classes distinctes.

La première catégorie renferme les huiles essentielles obtenues par simple entraînement à la vapeur d'eau des parties odorantes des plantes; les enflourages obtenus par contact des fleurs avec des graisses inodores; les essences ou extraits obtenus par épuisement alcoolique de ces enflourages ou par traitement direct des plantes au moyen de solvants appropriés.

Ces produits contiennent le mélange de toutes les parties odorantes des plantes qui les ont fournis; leurs procédés d'obtention sont utilisés depuis des temps très reculés.

La France, grâce à son merveilleux climat méditerranéen, tient évidemment la première place dans ce genre d'industrie; aussi voyons-nous les maisons Chiris, Augier, Tombarel, Robertet, Pillet et Denfert, Lantier fils, Bruno-Court, de Grasse, exposer de remarquables échantillons d'essences ou d'enflourages de rose, réséda, cassie, jonquille, jasmin, tubéreuse, muguet, narcisse, fleurs d'orange, jacinthe, bois de rose, bois de cèdre, etc.; Boyer, à Gignac, des essences de lavande, marjolaine, thym, fenouil, menthe, etc.

Les recherches scientifiques entreprises plus récemment sur la constitution chimique des huiles essentielles ont montré qu'aucune d'elles ne possédait une composition unique et ont caractérisé chacun des composants. L'industrie des huiles essentielles, se servant des données fournies par ces recherches méticuleuses, a isolé de ces essences naturelles des substances en possédant le parfum caractéristique, mais d'une intensité et d'une finesse beaucoup plus considérables; elle a obtenu comme sous-produits des composés d'odeur différente de celle de l'essence primitive, susceptibles d'emploi soit

comme parfums, soit comme matières premières pour la préparation de parfums synthétiques ou artificiels.

En somme, tout parfum naturel, résultante de plusieurs odeurs, peut être maintenant séparé en ses odeurs composantes, et l'on obtient ainsi de nouvelles matières premières venant enrichir considérablement les ressources de l'art du parfumeur.

Les produits ainsi obtenus constituent la seconde catégorie des matières premières pour la parfumerie.

Plusieurs distillateurs d'huiles essentielles exposent de magnifiques échantillons de ces produits.

Il suffit de considérer le nombre énorme de ces corps, tous nés d'hier, et leur importance commerciale pour se rendre compte des résultats merveilleux obtenus par la collaboration étroite de l'industrie et de la science chimique et combien celle-là a d'intérêts à s'adjoindre celle-ci.

Dans cette catégorie, Robertet et C<sup>ie</sup> exposent de l'acide cinnamique; Boyveau, Sittel et Baube, des essences d'oranges et de citrons sans terpènes; la Société anonyme des Parfums du Littoral, du rose-nol, du citrol (citron soluble), de l'eucalyptol et du menthol. Quant aux expositions des maisons Jeancard et Gazan, Roure Bertrand, et principalement de Laire (celle-ci à la classe 87), elles constituent un véritable musée de la chimie des terpènes et des essences naturelles :

*Terpènes.* — Pinène, limonène, dipentène, phellandrene, terpinène, terpinolène, térébène, caryophyllène, cédrène, irolène, etc.

*Cétones et oxydes internes.* — Méthylnonylcétone, méthylheptène, cinéol (eucalyptol), carvone, thuyone, pulégone, fenone, irone, etc.

*Aldéhydes.* — Aldéhydes cinnamique, cuminique, citral, citronnellal, etc.

*Alcools.* — Linalol, rhodinol, géranol, citronnellol, menthol, etc.

*Phénols.* — Thymol, carvacrol, estragol, anéthol, eugénol, safrol, apiol, etc.

*Ethers.* — Acétate de linalyle, salicylate de méthyle, etc.

Le groupe 7 de l'exposition collective de l'industrie chimique allemande présente, à côté de nombreuses essences débarrassées des terpènes, de beaux échantillons de presque tous les produits ci-dessus, exposés par les maisons Haensel, de Pirna-sur-Elbe, et Heine et C<sup>ie</sup>, de Leipzig.

L'étude chimique des essences naturelles ayant fait connaître la constitution de leurs composants, le problème de leur préparation



synthétique fut aussitôt posé ; la vanilline, la coumarine, l'héliotropine, le terpinéol, l'ionone, l'anthranilate de méthyle, etc., etc., furent le résultat de ces travaux.

En outre, au cours de l'activité chimique considérable de ces dernières années où une quantité colossale de corps nouveaux furent préparés, différents composés se trouvèrent présenter une odeur rappelant certains parfums naturels ou posséder une odeur *sui generis* utilisable en parfumerie : tels sont la néroline, l'acacia, le musc artificiel, etc. ; ils donnèrent naissance à l'industrie des parfums artificiels et peuvent constituer avec les parfums synthétiques la troisième catégorie.

Les maisons Jeancard et Gazan et Roure-Bertrand, déjà nommées, exposent de beaux produits de cette catégorie ; quant à la maison de Laire et Cie, son exposition est au-dessus de tout éloge : l'iso-ionone, l'ionone, la benzophénone, l'acétylbenzène, la menthone ; les aldéhydes cinnamique, cuminique, anisique, salicylique, phénylacétique, l'héliotropine, la vanilline ; les alcools benzylique et cinnamique, le méthylhepténoïl, la terpine, le terpinéol ; l'iso-eugénoïl, l'isofafrol ; les formiates d'isobornyle, de menthyle, de benzyle, de géranyle ; les benzoates de méthyle et d'éthyle, l'anisate d'éthyle ; le pseudo-ionone-carbonate d'éthyle, le méthyl et l'éthyl  $\beta$  naphthol ; la coumarine, etc. ; de plus, une magnifique collection de tous les corps à odeur de musc, couverts par les brevets de A. Baur : le trinitrométhaisobutyltoluène, le trinitrobutylxylène, trinitrométhoxybutyltoluène, dinitrobutyltolylméthylcétone, cyanure de dinitrobutyltolylcétone, dinitrobutylhydrindène, dinitrobutyltoluèneazoimide, etc., etc.

La constitution et la préparation de ces corps ont été indiquées dans cette Revue (3<sup>e</sup> année, janvier 1899, p. 6 ; — 4<sup>e</sup> année, mars 1900, p. 97).

La Société chimique des usines du Rhône expose également un assez grand nombre de parfums synthétiques et artificiels : aubépine, crist, héliotropine, rhodinol, foin coupé, vanilline, coumarine, néroline, syringa, etc.

Dans la section russe, la maison Dufloy, à Moscou, expose du terpinéol, de l'acacia, de la néroline, de l'aubépine, du salicylate de méthyle, etc.

Enfin, l'exposition collective de l'industrie chimique allemande présente dans son groupe III (Haarmann et Reimer, à Holzminden) une très belle collection : aldéhyde protocatéchique, méthylvanilliné,

benzylvanilline, aldéhyde p-oxybenzoïque; acides vétratrique, pipéronylique, homopipéronylique, anthranilique,  $\alpha$ -oxyphénylpropionique- $\beta$ -lactone; éthers œnanthique, benzoïque, salicylique, butyrique, formique, sébacique; anthranilate de méthyle; irone,  $\alpha$  et  $\beta$ -ionone, sapirone, aubépine, irolène (fleurs d'oranger artificielles), narcéol (jasmin artificiel), amanthol, etc.

Il est à regretter que l'importante maison Schimmel, de Leipzig, n'ait pas participé à cette exposition.

Ce simple examen montre à quel degré de perfection est parvenue la chimie organique, et si l'on songe que la plupart de ces produits n'étaient pas connus il y a quinze ans, on est frappé de sa puissance d'évolution dans un domaine aussi délicat que celui des parfums.

Seules, la France et l'Allemagne monopolisent pour ainsi dire ce genre d'industrie; la première a pour elle l'abondance de ses matières premières, la seconde l'armée de ses chimistes. Il faut féliciter vivement notre industrie nationale d'être entrée résolument dans la voie du progrès; espérons qu'elle maintiendra ainsi l'avantage que lui donne son climat si favorisé.

---

## CHRONIQUE

---

**Société royale de Londres.** — M. BERTHELOT, de l'Académie française, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, vient d'obtenir la médaille Coplet, une des plus hautes récompenses décernées par la Société royale de Londres.

M. BECQUEREL, de l'Institut, professeur au Muséum d'histoire naturelle, a obtenu la médaille Rumfort.

**Académie des sciences de Paris.** — Dans la séance du 26 novembre, M. HALLER, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a été élu membre de la section de chimie, en remplacement de M. Grimaux.

---