

# REVUE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

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

Rédacteur en Chef : FERDINAND JEAN

N° 108.

TOME IX.

DÉCEMBRE 1898

## EMPLOI DES MOISSURES EN DISTILLERIE

Les mucors, classe particulière des moisissures, sont des organismes qui, normalement aérobies lorsqu'ils se développent en surface sur des milieux nutritifs, en présence de l'air, fournissent un mycélium qui oxyde les hydrates de carbone, en produisant de l'acide carbonique et de l'eau.

Si l'on vient, par l'agitation, à disloquer la couche de mycélium et à l'immerger dans le liquide nutritif, hors du contact de l'air, les caractères morphologiques du mycélium se modifient profondément : les conidies s'allongent, deviennent transparentes et se transforment en organismes anaérobies, véritables levures, qui ont toutes les propriétés des saccharomyces.

Introduits dans un milieu amylacé, les mucors saccharifient l'amidon, à l'aide de diastases spéciales, puis une fois transformés en levures devenus anaérobies, ils dédoublent le sucre en alcool et acide carbonique. La moisissure joue donc successivement et séparément le rôle de malt et de levure à l'égard de l'amidon qu'elle transforme finalement en alcool.

Comme les moisissures ne peuvent subir la vie anaérobie absolue ; elles exigent une certaine quantité d'oxygène et conservent un pouvoir com-

burant à l'égard des hydrates de carbone ; d'autre part, la fermentation alcoolique qu'elles développent est très lente et le ferment, ne pouvant supporter qu'une assez basse teneur en alcool, le rendement en alcool est peu élevé.

Ces propriétés se retrouvent, à des degrés différents dans tous les mucors, dont certains sont utilisés industriellement, depuis un temps immémorial dans l'Extrême-Orient, tels sont : l'*Aspergillus Orizæ*, employé par les Japonais pour la fabrication de la bière de riz (saké) ; *Aspergillus Wentii*, qui sert à préparer le Soja javanais et le *Chlamydomucor Orizæ*, employé au Japon, pour la fermentation des mélasses.

L'emploi des mucédinées dans l'industrie des fermentations est en ce moment à l'étude dans certains pays européens. La question n'est cependant pas entièrement nouvelle, car Takamine, chimiste japonais, après avoir étudié l'*aspergillen orizæ* de la levure japonaise, a pris en 1891 et en 1894 des brevets réclamant, comme sa propriété exclusive, l'emploi dans les industries de la fermentation de toutes moisissures capables de produire la saccharification des matières amylacées et leur fermentation, ou même une seule de ces transformations.

Six ans plus tard, MM. Collette et Boidin, s'appuyant sur les recherches de M. le Dr Calmette,



qui a isolé de la levure chinoise une moisissure qu'il a nommée *Amylomyces Rouxii*, ont pris un brevet revendiquant également, comme résultat de leurs recherches, l'emploi de toutes moisissures à la fois saccharifiantes et fermentantes.

C'est principalement par leur propriété saccharifiante que les moisissures peuvent offrir un intérêt pratique, car leur emploi ferait réaliser une économie sur le malt nécessaire à la saccharification des grains.

L'*Aspergillus orizæ*, de la levure japonaise, qui a un pouvoir saccharifiant très supérieur à celui de l'*Amylomyces*, sécrétant avec de la maltase, de la sucrase, peut être utilisé dans la distillerie de mélasse et de betteraves, alors que l'*Amylomyces* ne serait d'aucune utilité ; il peut en outre fournir du moût contenant jusqu'à 12 0/0 d'alcool, tandis qu'avec l'*Amylomyces* on ne peut guère obtenir plus de 7 à 8 0/0.

L'*Amylomyces* paraît toutefois mieux convenir pour le traitement du grain, parce qu'il permet de séparer la drêche par filtration, alors que l'*Aspergillus orizæ*, agissant énergiquement sur des matières albuminoïdes par un ferment peptonisant, fournit un moût visqueux, réfractaire à la filtration.

Malgré ses propriétés très intéressantes la levure japonaise est passée au second plan et il est fait grand bruit depuis quelques temps autour de l'*Amylomyces Rouxii* et de son emploi en distillerie, par les procédés Collette et Boidin.

Grâce à l'obligeance de M. Fernbach, de l'Institut Pasteur, qui a publié sur la question de l'*Amylomyces* en distillerie un très intéressant travail, nous pouvons donner la description du procédé mis en œuvre à Seclin, dans l'usine de MM. Collette et Boidin.

Afin de se rendre compte des avantages qui résulteraient de l'emploi des mucidinées en distillerie, il convient de rappeler les conditions des opérations généralement suivies pour la fabrication de l'alcool au moyen du grain.

Le grain, transformé en empois d'amidon par cuisson sous pression, est traité dans une cuve matière à 70° C. par une quantité de malt riche en amylase, de façon à saccharifier l'amidon. Le moût ainsi obtenu n'est pas entièrement transformé en maltose, il contient une quantité non négligeable de dextrine, qui étant inférmescible, échappe à l'action de la levure. On comprend que dans ces conditions, il y a impossibilité d'opérer aseptique-

ment, car le moût ne saurait être soumis à la chaleur nécessaire pour détruire les germes nombreux qui sont apportés dans le moût, par l'eau et le malt, puisqu'il est nécessaire d'y conserver intact l'amylase.

Par l'acidification du moût, on parvient, dans une certaine mesure à empêcher le développement des microorganismes autres que la levure, au cours de la fermentation ; mais, malgré cette pratique, il arrive souvent que les faux ferments, accoutumés au milieu acide se développent et entravent la fermentation normale, au point qu'une cuve tombée doit être distillée de suite, si on ne veut pas perdre une portion de l'alcool et voir le taux des impuretés augmenter.

Dans l'application de l'*Amylomyces* à la distillerie des grains, le moût peut être stérilisé ; car la moisissure est capable de produire la saccharification du grain dont l'amidon a été solubilisé en majeure partie par l'addition d'une petite quantité de malt : la saccharification marche de pair avec la fermentation, elle est plus rapide au début, mais quand toute la masse est envahie par le ferment, la fermentation prend le dessus. On voit que le procédé appliqué à Seclin a pour principe la saccharification et la fermentation concomitantes en milieu aseptique.

Voici du reste les procédés mis en œuvre dans l'usine du Seclin, tels que les a décrits M. Fernbach :

**Préparation du moût.** — Le maïs entier est introduit dans des cuiseurs à haute pression avec deux fois son poids d'eau ; on chauffe de manière à élever progressivement la pression jusqu'à 3 atm. 1/2 à 4 atm., la durée totale de l'opération étant de trois heures. Au bout de ce temps, la masse, dans laquelle tout l'amidon est gélatinisé, est lancée dans une cuve-matière renfermant à l'avance du malt vert broyé et de l'eau froide en quantité telle que la température finale du mélange ne dépasse pas 70° C. La quantité de malt vert employée, évaluée en malt sec, ne représente pas plus de *un pour cent* du poids du maïs, proportion largement suffisante pour produire la liquéfaction de l'amidon, ce qui est le seul but à atteindre dans la cuve-matière, ainsi que l'ont montré les expériences de MM. Collette et Boidin. Le séjour de la masse dans cette cuve est d'une heure environ.

**Stérilisation du moût.** — De la cuve-matière, le moût passe dans un stérilisateur, sorte d'immense autoclave dans lequel il est chauffé jusqu'à 120°,



c'est-à dire à une pression de 2 atm. qui on le sait, est suffisante pour tuer sûrement tous les germes qu'il peut renfermer. Du stérilisateur, le moût passe dans la cuve de fermentation.

**Cuves de fermentation.** — Ces cuves ont une capacité de 1.000 hectolitres, avec une hauteur de six mètres ; chacun d'elle est en communication par un tuyau s'ouvrant dans son dôme avec le stérilisateur. Elle porte à sa partie inférieure, un tube de sortie pour l'acide carbonique ; ce dernier tube va s'ouvrir sur une cuve cylindrique de 4 hectolitres environ, remplie d'eau, dans laquelle l'acide carbonique barbote avant de s'échapper à l'extérieur. Un trou d'homme placé à la partie inférieure de la cuve permet de la nettoyer facilement lorsqu'elle est vide. Un regard vitré, placé en haut de la partie cylindrique de la cuve, permet l'observation du niveau du liquide.

La cuve porte dans son intérieur un agitateur dont l'arbre passe dans un calfat aménagé de telle sorte que toute entrée d'air extérieur impur soit impossible. Un thermomètre indique la température intérieure ; deux orifices, placés l'un sur le dôme, l'autre latéralement permettent d'ensemencer et de prélever des échantillons de liquide. Enfin, point essentiel, la cuve porte un tuyau d'injection de vapeur et un tuyau pour l'injection de l'air qui, cela va sans dire, est débarrassé de tous ces germes par passage au travers d'un filtre de coton stérile. Toutes les précautions ont été prises pour qu'à aucun moment il ne puisse y avoir contamination par de l'air ou du liquide non stérile, venus de l'extérieur. On a supprimé, partout où on a pu, l'emploi des robinets, qui, lorsqu'ils atteignent certaines dimensions, ne sauraient être étanches quand ils doivent subir les alternatives de températures élevées et basses ; en chaque point où le placement d'un robinet s'est trouvé indispensable, on s'est arrangé pour que les fuites se produisent toujours de l'intérieur vers l'extérieur.

Le moût sortant du stérilisateur arrive dans la cuve de fermentation, dans laquelle il monte sous l'effet de la pression qui existe dans le stérilisateur ; la cuve doit donc être remplie par des charges successives de moût stérilisé. De plus, il faut que ce moût stérilisé arrive dans une cuve stérile. Voici comment on procède à cet effet : les premières charges de moût stérile et chaud qui arrivent dans la cuve ont été additionnées avant stérilisation d'acide sulfurique ou chlorhydrique ; dès que la première charge est dans la cuve, on y injecte un

courant de vapeur de manière à la maintenir en ébullition lente, et cette ébullition du moût est continuée sans interruption jusqu'à ce que celle-ci soit complètement remplie.

Pendant l'ébullition des premières charges, la vapeur condensée sur les parois de la cuve entraîne avec elle les germes qui pourraient se trouver sur ces parois ; ces germes arrivent dans un liquide acide bouillant et sont détruits. La vapeur qui se dégage en courant lent par l'orifice supérieur de la cuve empêche en outre, jusqu'à ce que le remplissage soit achevé, toute rentrée de germes provenant de l'air extérieur.

L'acide ajouté aux premières charges serait gênant pour le fonctionnement ultérieur de l'*Amylomyces* qu'on introduira dans la cuve. Il résulte, en effet, des recherches de M. Boidin, que la formation de la diastase saccharifiante et son action sont gênées par l'acidité du milieu. Il est donc indispensable que le milieu soit voisin de la neutralité. Or il se trouve qu'à Seclin on a affaire à des eaux calcaires, et la quantité d'acide ajoutée aux premières charges de moût est si minime qu'elle se trouve neutralisée par le calcaire apporté par les premières charges suivantes.

Voilà donc la cuve pleine de moût en ébullition. On la ferme complètement, on cesse l'injection de vapeur et on la remplace par une introduction d'air stérile destiné à combler le vide produit par la condensation et à maintenir même, un léger excès de pression à l'intérieur de la cuve. On procède alors au refroidissement du moût en faisant circuler sur les parois cylindriques de la cuve un courant d'eau amené en minces filets par un tuyau perforé qui entoure le haut de la cuve immédiatement au-dessous du dôme. Le refroidissement est produit non seulement par la différence de température entre l'eau réfrigérante et la cuve, mais aussi, principalement au début, par l'évaporation de cette immense nappe d'eau devient le siège, si bien que cinq heures suffisent à amener à 38° C. la température de 1.000 hectolitres de liquide, contenant les produits de transformation de 10.000 kilog. de maïs.

**Ensemencement et fermentation.** — Cette température de 38° C. est la plus favorable au développement, de la *mucédinée saccharifiante*. L'ensemencement se pratique par la tubulure supérieure de la cuve, celle qui est portée par le dôme, en employant exactement les mêmes précautions d'asepsie qu'on emploie dans le laboratoire pour tout en-



semencement. La quantité de moisissure qu'il est nécessaire d'introduire dans la cuve est minime, si on considère son poids : on ensemence les spores formées sur une centaine de grammes de matière amylacée cuite, riz ou fragments de pain, mises en suspension dans quelques centaines de centimètres cube de moût stérile. Les pores s'y trouvent en quantité innombrable, mais ne représentent certainement pas un poids d'un décigramme.

Dès que l'ensemencement est fait, on injecte doucement de l'air dans la cuve en mettant en mouvement l'agitateur. L'agitation a pour effet, non seulement de rendre la température uniforme dans toute la masse, mais aussi — point essentiel — d'empêcher le mycéliens de la moisissure de former un feutrage à la surface du liquide, car ce développement superficiel aurait pour conséquence d'exercer ses propriétés comburantes, et donnerait lieu à une perte d'amidon.

Au bout de vingt heures, il est impossible de rencontrer, à l'examen microscopique, un seul champ qui ne renferme pas plusieurs filaments mycéliens. Le travail de saccharification est commencé, et la quantité de diastase produite est suffisante pour le mener à bien. On pourrait laisser la culture se continuer dans les mêmes conditions : en vertu de son pouvoir ferment, la moisissure transformerait le sucre en alcool et acide carbonique au fur et à mesure que le sucre apparaît dans le liquide.

Mais l'expérience a appris que, lorsqu'on laisse la mucédinée faire tout le travail, l'opération dure longtemps avant d'être achevée, et il y a à son exécution rapide un avantage sur lequel il est inutile d'insister. C'est pourquoi on refroidit la cuve jusqu'à la température de 33° C., on cesse d'y injecter de l'air, et on y introduit, avec les précautions d'usage, une semence de levure *pure*, quelques centimètres cubes d'une culture faite dans un petit ballon de verre. Nous retrouvons là la symbiose que le Dr Colmette avait constatée dans l'action de la levure chinoise. La levure fait fermenter le sucre à mesure qu'il est produit par la mucédinée.

Trois jours après le moment où on a introduit la levure, la fermentation est terminée : la cuve ne renferme plus trace d'amidon et peut être distillée.

Les avantages résultant du procédé à l'amylomyces seraient, d'après les inventeurs, les suivants : quantité de malt à employer minime, quantité de levure négligeable ; possibilité de réaliser

leur stérilisation absolue du moût et d'y introduire des organismes déterminés ; rendement en alcool supérieur à celui fourni pour les autres procédés usités en distillerie, obtention d'un alcool de qualité supérieure.

Le rendement élevé est prouvé, dit M. Fermbach, « officiellement par les chiffres relevés par la Régie ; pour neuf cuves successives, mises en fermentation les chiffres extrêmes ont été 36 lit. 43 et 37 lit. 43 d'alcool pur pour 100 kilogr. de maïs employé ! L'analyse de ce maïs, faite par M. Brown, donne une teneur en amidon de 57,13. L'une de ces cuves a été soumise à un contrôle précis de la part de plusieurs chimistes anglais et le rendement a été de 37,81 %, soit 97,5 % du rendement théorique maximum.

« Quant à la qualité de l'alcool, il est manifeste que la quantité de bon goût est sensiblement augmentée, et qu'il y a une diminution correspondante des moyens et mauvais goûts, comme le prouvent les chiffres suivants, relevés également par la Régie, et relatifs à des flegmes provenant d'une part de la fabrication ordinaire et, de l'autre, du travail par l'*Amylomyces*.

*100 litres de flegmes ont donné à la rectification :*

	Ancien procédé.		Par l' <i>Amylomycès</i> .	
Bon goût.....	72	lit. 98	79	lit. 62
Moyen goût.....	20	29	14	76
Mauvais goût....	3	88	2	91
	97	15	97	29
Déchet....	2	85	2	71

« La teneur excessivement faible des flegmes et de l'alcool fin en fusel a d'ailleurs été contrôlée par les experts anglais, et il n'y a pas lieu d'être étonné de ce résultat. »

Après avoir exposé le procédé Collette et Boidin, il convient de faire remarquer que ce procédé a été l'objet d'assez vives critiques, tant au point de vue scientifique, qu'industriel, critiques, dont il y a lieu de tenir compte, si l'on cherche à se faire une opinion ; c'est pourquoi nous ferons suivre cet article d'un index bibliographique concernant la question de l'emploi des moisissures en distillerie.

S'agit-il d'une découverte destinée à révolutionner l'industrie de la distillerie comme le déclarent les inventeurs, avec l'appui des savants de l'Institut Pasteur, où, comme certains le prétendent, d'un procédé intéressant certainement, mais qui a encore à faire ses preuves industrielles et dont la réclame et la spéculation se sont emparées.



Il faut reconnaître que beaucoup de personnes ont été mises en méfiance justement par le tapage fait autour de cette affaire et surtout par le don que M. le Dr Calmette a fait à l'Institut Pasteur de Lille, d'une somme de 250.000 fr., représentant sa part des bénéfices réalisés en quelques mois dans l'usine de Seclin.

Un procédé qui est appliqué dans une usine où l'on traite 10.000 k. de maïs par jour et qui fournit en quelques mois des bénéfices aussi importants devait à juste titre appeler l'attention des distillateurs, tout en paraissant quelque peu merveilleux.

A l'heure actuelle le procédé Calmette a à rémunérer un capital de 25.000.000 de fr. ; étant donné que l'alcool, vaut suivant les pays de 30 à 50 francs l'hectolitre et en admettant la possibilité d'obtenir 1 à 2 litres d'alcool de plus par 100 k. de grains, il paraît bien impossible, puisque l'on continue dans le procédé à l'amylomyces à employer, du malt, du grain, de la levure, du charbon, de la main-d'œuvre, etc., d'admettre que la production, même de toute l'Europe, les petites usines où l'on ne peut songer à appliquer des procédés compliqués, demandant une installation coûteuse étant exclues, qu'on puisse rémunérer un semblable capital.

Ces considérations d'ordre ultra scientifique ayant été développées dans la *Revue Universelle de la distillerie*, nous ne pouvons qu'engager les personnes qui s'intéressent à la question, à s'y reporter ; nous n'y avons fait allusion que parce qu'il est curieux de voir les microbes servir de base à une très importante spéculation en bourse.

Au point de vue de la nouveauté scientifique, on fait observer que les propriétés des moisissures ont été signalées par Pasteur et que leur application à l'obtention de liquide alcoolique étant faite depuis un temps immémorial en Chine, au Japon, à Java, etc., on n'est pas fondé à revendiquer, comme l'on fait Takamine, Collette et Boidin dans leurs brevets, le principe de l'emploi des moisissures en distillerie, alors que seulement un mode spécial de travail à l'aide des moisissures pourrait être l'objet de brevets ; on dit du reste, qu'en raison de ces considérations, le brevet allemand n'aurait pas été accordé au procédé à l'amylomyces.

Dans l'état actuel de la question, il paraît prématuré de se prononcer sur la valeur industrielle de l'emploi des moisissures en distillerie. Tout en reconnaissant le très grand intérêt qui s'attache à cette question, il ne faut pas oublier que le nouveau procédé continue à employer du malt, de la levure et

l'acidification ; que les moisissures étant des agents comburants énergiques ils entraînent des pertes en hydrates de carbone, que l'alcool produit par les moisissures a un goût *sui generis* et n'est pas aussi pur que celui obtenu par l'emploi de bonnes levures, et que en somme, la production de 37 à 38 litres d'alcool par 100 kilog. de grains, qu'on prétend obtenir par le nouveau procédé, est un rendement qu'on obtient déjà industriellement par d'autres procédés, rendement pour ainsi dire théorique, si l'on tient compte des pertes inévitables, et qu'on ne peut guère songer à dépasser, car on ne peut pas faire de l'alcool avec rien.

D'un autre côté, étant donnée la faible teneur en alcool que les moisissures peuvent supporter, il faut partir de moûts faibles, correspondant à 12 ou 15 kg. de grains, ce qui est onéreux au point de vue fiscal, dans les pays où l'impôt est basé sur la capacité des cuves et également onéreux au point de vue de la dépense en combustible nécessitée par la stérilisation de grande masse de moût et le distillation de moûts dilués :

Ce sont là des difficultés que la science parviendra sans doute à surmonter, par l'emploi des moisissures acclimatées pouvant résister à une teneur plus forte en alcool, comme l'*Aspergillus orizæ*.

En résumé, l'intérêt pratique qu'offrent les moisissures réside dans leur propriété saccharifiante ; par leur emploi on peut arriver à réduire très notablement le malt et la levure, et à opérer sur des moûts stérilisés. L'installation à Seclin montre que la stérilisation de grandes masses de liquide peut être obtenue industriellement et c'est là un résultat, très intéressant, dont il convient de féliciter les inventeurs.

FERDINAND JEAN.

## BIBLIOGRAPHIE

### concernant les levures japonaises et chinoises

Alkinson. — Sur la diastase du koji. *Moniteur scientifique*, 1882.

— The Chemistry of Sakibrewing in Japon. Tokio, 1881 ; *Nature* 1878 ; *Chemical News*, avril 1880.

Eijkmann. — Mikrobiologisches über die Araak fabriktion in Batavia. *Centralblatt für Bakt. und Paras.*, 1894.

Went und Geerlige. — Über Zucker und Alcohol



- bildung durch Organismen bei der Werarben-  
tung der Nebenprodukte der Rohrzuckte fa-  
brikation. Wochen für Braueri, 1894.
- Hofmann.* — Mittheilungen der deutschen Gesells-  
chaft für Natur-und Völkerkunde Ostasiens.  
Heft, 6.
- M.-O. Korschelt.* — Mémoire de la société asiatique.  
Berlin, 1878, voir *Dinglers Polytech. Journal*,  
1878.
- Ahlburg.* — Mittheilungen der deut. Gesellschaft  
für Natur-und Völkerkunde Ostasiens. Décem-  
bre, 1878.
- Ikula.* Sake fabrikation. *Chemik Zeitung*, 1890.
- Kellung.* — *Chemik Zeitung*, 1895.
- A. Calmette.* — La fabrication des alcools en Ex-  
trême-Orient. Saigon, Imprimerie coloniale,  
1998.
- Mori Nagaoka.* — Beitrag zum Kenntniss der inver-  
tirenenden Fermente. *Zeit. für physiol. Chemie*,  
1860.
- Juhler.* — *Centralbl. für Bacter*, 1895.
- Jorgensen.* — *Centralbl. für Bacter.*, 1895.
- Wehmer.* — *Centralbl. für Bacter.*, 1895.
- Kloekur und Schionnig.* — *Centralbl. für Bacter.*,  
1895.
- D. Liebscher.* — Ueber die Benützung des Gähr-  
ungspilzes Eurot. Orisæ. *Zeitschrift für Spiri-  
tus indust.*, 1881.
- Schrohé.* — Ueber einen 18 pc. Alkohols gebende  
Gährungserreger. *Zeitsch. für Spiritus indus-  
trie*, 1891.
- Kosai Tabé.* — *Centralbl. für Bact.*, II, s. 619.
- Bodin et Rolants.* — Contribution à l'étude de l'u-  
tilisation de l'amylomyces Rouxii. La bière et  
les boissons fermentées, 1897.
- Petit.* — Quelques procédés nouveaux en Distille-  
rie. *Moniteur scientifique*, 1898.
- Sorel.* — Comptes rendus du deuxième congrès de  
chimie appliquée. Paris, 1896.
- *Comptes rendus*, 1895.
- Vititenski.* — Moisissures saccharifiant l'amidon.  
Technitscheski sbornick. La bière et les bois-  
sons ferm., 1898.
- Takamine.* — Brevet n° 216840, 19 octobre 1891. Per-  
fect. dans la production des fer-  
ments alcooliques.
- Brevet n° 214033, 3 av. 1891.
- Brevet n° 241322, 11 sep. 1894. Conver-  
sion des matières amylacées en  
sucre.
- Brevet n° 241321, 11 sept. 1894. Perf.

dans la préparation des moûts fer-  
mentés.

— Brevet n° 241323, 11 sept. Fabric. du  
*Tako Koji*.

*Collette et Boidin* — Brevets n° 258084, 265245,  
130172 en 1896. Procédé d'utilisation des moi-  
sissures pour l'extraction des résidus de l'al-  
cool. France, 15 juillet 1896, n° 125722, certif.  
d'*additus*, 11 janv. 1897.

## SUR L'ANALYSE DES HUILES

L'analyse des matières grasses a vu ces derniers  
temps son cadre s'élargir dans de fortes propor-  
tions.

La coordination rationnelle des faits acquis par  
un grand nombre de savants nous a dotés de nou-  
velles analyses formant presque un système propre,  
comme en possède à peine une autre branche du  
domaine des analyses organiques industrielles.

Les méthodes les plus importantes de l'analyse  
moderne des corps gras sont celles qui s'occupent  
de la *matière grasse elle-même*.

Ainsi pour les huiles végétales :

1) *Comme méthodes physiques* : La détermi-  
nation du poids spécifique et du point de solidifica-  
tion de l'huile — puis le point de fusion et de solidifica-  
tion des acides gras obtenus par la saponification  
de l'huile — et les méthodes optiques.

2) *Comme méthodes chimiques* : L'action des  
vapeurs nitreuses et principalement les réactions  
quantitatives.

De moindre portée sont les réactions dans les-  
quelles *des parties accessoires de l'huile*, c'est-à-  
dire de petites quantités de résines, de colo-  
rants, etc., jouent un rôle, car la quantité et en  
partie la nature de ces impuretés diffèrent beau-  
coup pour une même huile suivant sa préparation  
et sa purification.

Pour établir la pureté d'une huile d'olive l'en-  
semble de ces réactions est à effectuer.

La conclusion à laquelle MM. de Negris et  
Fabris (1) ont été amenés après un énorme travail  
sur les huiles indique nettement à l'analyste le  
chemin à suivre.

Ces chimistes concluent, après une étude sur 213  
huiles d'olive de préparation et de provenance  
diverses :

(1) *Annali del lab. chim. centr. delle Gabelle* : vo-  
lume II, 1892-93, pag. 120.



« Aucune réaction ou détermination d'une cons-  
« tante ne peut à elle seule permettre de recon-  
« naître d'une façon précise la pureté des huiles  
« d'olive.

« *L'image complète des réactions et des cons-  
« tantes permet seule de se prononcer sur la  
« pureté.* »

De même, vouloir se prononcer pour la présence ou l'absence d'une certaine huile de graine dans une huile d'olive seulement d'après une réaction caractéristique de cette huile de graine, ne pourrait que trop souvent induire en erreur.

Les réactions caractéristiques des huiles de graine ne doivent être employées que pour affirmer les résultats obtenus sur un autre chemin, pour compléter *l'image analytique* de l'huile.

En agissant ainsi on pourra dans la majorité des cas établir avec certitude.

- 1) De quelle huile se compose un échantillon et
- 2) si cette huile est pure ou mélangée.

Si nous sommes seulement en présence d'un mélange de deux huiles on pourra 3) suivant la règle, établir la composition qualitative et souvent faire une détermination quantitative.

Pour un mélange de trois ou de plusieurs huiles, l'analyse ne mènera au but que dans des cas particuliers; pourtant il est presque toujours possible de déterminer avec certitude un ou deux composants.

Un dosage direct ne peut se faire dans l'état actuel de la science que pour l'huile d'Arachide suivant le procédé Renard (1) basé sur la détermination d'une partie constituante de l'huile.

L'Acide Archidique fait partie constituante de l'huile d'Arachide dans laquelle il se trouve en proportions définies.

Je tiens à m'arrêter sur ce dosage, dont l'importance et la valeur ont été méconnues dans le numéro de juin 1898, page 162, de la *Revue de Chimie industrielle*.

M. Ferdinand Jean se basant sur une fausse donnée concernant la solubilité de l'acide archidique dans l'alcool, est arrivé à conclure que le procédé Renard ne permet pas de doser l'huile d'arachide dans un mélange en contenant même 30 %.

A 15° C. l'alcool à 90° dissout 0 gr. 025 d'acide archidique et non 0 gr. 25 comme l'indique M. Ferdinand Jean.

D'ailleurs, il nous suffit de citer le résumé de l'é-

tude (1) de M. Renard, pour redonner à son procédé la place qui lui est due.

« De ces différentes expériences on peut conclure  
« que l'on arrive à retrouver ainsi l'huile d'ara-  
« chide dans l'huile d'olive à 1 ou 2 % près. Je ne  
« crois pas possible de pouvoir répondre d'une ap-  
« proximation plus grande, la proportion d'acide ar-  
« chidique variant un peu dans les différentes hui-  
« les, suivant probablement leur provenance et leur  
« mode de fabrication. *Quant à la sensibilité de  
« ce procédé on peut arriver facilement à re-  
« connaître et même à doser l'huile d'arachide  
« dans un mélange n'en contenant que 4 %.* Pour  
« les quantités plus faibles, la proportion d'acide  
« archidique correspondante restant, dans ce cas,  
« en dissolution dans l'alcool employé, on ne peut  
« arriver directement à en reconnaître la présence.

« Mais les mélanges à 2 ou 3 % près ne se pré-  
« sentent jamais industriellement, les frais de ma-  
« nipulation de mélange dépassant l'avantage  
« qu'on pourrait en retirer, je n'ai pas cru de-  
« voir modifier le procédé pour arriver à ce ré-  
« sultat. »

Quant au nouveau procédé décrit par M. Ferdinand Jean, il diminue d'importance une fois le procédé Renard ramené à sa juste valeur.

Le nouveau procédé décrit est certainement plus délicat que l'ancien.

Puis, l'arachidate de potasse, ajouté au mélange dans lequel on recherche l'acide arachidique, enlève au procédé tout caractère précis.

On aura beau trouver après cristallisation un acide de point de fusion supérieur à 72° C. ce ne sera plus là un indice certain.

On sera toujours forcé de se demander si cet acide arachidique ne provient pas de l'arachidate de potasse ajouté.

Il faudrait se contenter d'un « Je crois » là où avec le procédé Renard on a une certitude absolue.

De plus, M. Ferdinand Jean oublie de nous indiquer une méthode pour obtenir l'arachidate de potasse qui n'est pourtant pas un produit commercial.

Le procédé Renard a subi différentes modifications avantageuses.

De Negrès et Fabris (2) cherchèrent à le modifier

(1) *Etude sur les Huiles*, première partie. *Recherche et dosage de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive*; par Adolphe Renard. Librairie Bernard Tignol. Paris.

(2) *Annali del lab. chim. cent. delle Gabelle*, vol. II, 1892-93, page 120.

(1) *Comptes rendus de l'Académie*: LXXII, pag. 130.



pour le rendre plus facile, et Holde (1) pour lui donner plus de sensibilité.

Kreis (2) décrit également une modification qui simplifie notablement la manipulation et la rend plus expéditive.

Tout récemment M. Tartelli et R. Ruggeri (3) ont publié un important travail sur la recherche de l'huile d'arachide.

La méthode est de même basée sur la séparation de l'acide arachidique, ou, pour mieux dire maintenant, « sur la séparation d'acides gras solides de la série  $C^{20}H^{40}O_2$ , à haut point de fusion. »

FR. MERKLEN.

## OBSERVATIONS AU SUJET DU DOSAGE

DE

### L'HUILE D'ARACHIDE

L'ouvrage que j'avais consulté au sujet de la solubilité de l'acide arachidique dans l'alcool à 90° à 15° donnait, par suite d'une faute d'impression, que j'ai reconnue dès que l'article de M. Merklen nous l'a signalée, 0 gr. 23 au lieu de 0 gr. 022, qui est en réalité la solubilité de l'acide arachidique (4). C'est en partant de cette donnée erronée que j'ai été conduit à calculer le degré d'approximation que pouvait fournir le procédé Renard.

L'observation de M. Merklen est donc fondée et je le remercie de me fournir l'occasion de rectifier une erreur, que je suis le premier à regretter, et de reconnaître que le procédé Renard permet de « donner l'huile d'arachide dans un mélange n'en contenant que 4 0/0. »

Le procédé Renard n'en reste pas moins un procédé très compliqué, très délicat, qui demande beaucoup de temps et de soin; tous les chimistes qui sont appelés à avoir recours à ce procédé sont unanimes à le reconnaître; d'autre part le degré d'approximation qu'il peut fournir n'est pas suffisant dans tous les cas pour déceler la fraude et le procédé n'est guère applicable à l'analyse des graisses concrètes.

En effet, renseignés sur la limite de sensibilité des réactions et des procédés de dosages, les fraudeurs habiles coupent l'huile d'olive avec 8 à 100/0 d'un mé-

lange constitué par parties égales : d'arachide, de coton, de sesame et d'œillette. La fraude pratiquée de cette façon est très difficile à déceler car l'huile d'olive ne renferme que 2, à 2,50/0 de chaque huile étrangère; dans ces conditions l'huile d'arachide échapperait au procédé Renard, puisque sa limite de sensibilité est 4 0/0. Dans ce cas l'oléorefractomètre permet de reconnaître la fraude par les huiles de graisses, en accusant une déviation anormale pour l'huile d'olive, très sensible pour 10 0/0 d'un mélange d'huiles de graines.

Malgré les critiques, *a priori*, que M. Merklen fait du procédé que j'ai publié pour le dosage de l'huile d'arachide, je suis certain que si M. Merklen veut bien l'étudier, expérimentalement et comparativement avec le procédé Renard, il reconnaîtra que mon procédé est beaucoup plus simple, plus rapide et qu'il donne des résultats permettant de conclure avec toute certitude.

M. Merklen nous fait un grief de n'avoir pas indiqué le mode de préparation de l'arachidate de potasse; notre procédé étant publié pour des chimistes, nous avons cru inutile de décrire la préparation de ce corps. Si M. Merklen trouve le procédé Renard simple, il peut l'utiliser pour préparer l'acide arachidique; cet acide une fois obtenu il lui sera facile de faire une solution saturée d'arachidate de potasse. Quant à nous, nous avons recours au procédé suivant : saponification rapide de l'huile d'arachide par la soude et l'alcool; mise en liberté des acides gras, en décomposant la solution savonneuse par l'acide chlorhydrique; dissolution des acides gras dans l'alcool, neutralisation des acides gras par une solution alcoolique de potasse. cristallisation de l'arachidate de potasse par dépôt et refroidissement; lavage de l'arachidate avec l'alcool à 70° et enfin purification de l'arachidate de potasse par dissolution dans l'alcool bouillant et cristallisation à base température.

FERDINAND JEAN.

## PRODUCTION DE FORCE MOTRICE PAR LES BACTÉRIES

M. le professeur N. Melnikoff, d'Odessa, Russie, nous fait une communication au sujet d'un nouveau mode de production de force motrice qui éveillera peut-être un sourire de doute sur les lèvres de nos ingénieurs, mais qui contient peut-être

(1) *Chemiker Zeitung* : 1891, pag. 229 (Rep.).

(2) *Chemiker Zeitung* : 1895, pag. 451.

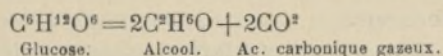
(3) *Moniteur scientifique* 1898, pag. 725.

(4) *Chimie analytique des matières grasses*, p. 198.



aussi une « idée » et que l'autorité de son auteur, en tout cas, nous engage à prendre en considération. Il ne s'agit que d'utiliser l'énergie que dépensent des êtres infiniment petits, les bactéries ? Pourquoi pas ? Voici ce que dit l'auteur :

L'ingénieur N. P. Melnikoff à Odessa, a construit un modèle en réduction d'une machine qui fonctionne à l'aide des produits de la vie des bactéries. De même que l'on dit « machines à vapeur » à pétrole, électricité, etc. on dira maintenant « machines à bactérie ». En réalité cette machine n'a encore aucune importance pratique, elle est à peine née, mais il y a le plus grand intérêt à étudier la vie des bactéries et leur puissance de développement. N. Melnikoff s'est d'abord attaché à la bactérie « *Saccharomyces cerevisiae* » qui produit la fermentation alcoolique en décomposant le sucre d'après l'équation



180 parties de glucose donnent 22 parties d'alcool et 88 p. d'acide carbonique. On prend un réservoir en cuivre, on y introduit la glucose, des sels, des acides azotique et phosphorique, de la gélatine, 75 0/0 d'eau et de la levure. Le lendemain, à la température de 20°, le réservoir intérieur contient du gaz  $\text{CO}^2$  à la pression de 4,5 atmosphères, correspondant à 15 livres anglaises de pression, par pouce carré. Soit supposé que l'on opère dans un grand réservoir de machine au lieu d'un petit cylindre, on pourra travailler avec cette pression pendant 20 à 30 heures sans arrêt. Il faut tâcher surtout que la fermentation se fasse très rapidement. Le travail produit par cette machine, ne présente pas d'avantage sur tout autre, il est égal. Les fermentations des différentes bactéries. *S. Cerevisiae*, *S. Mycoderma*, *Dispora Caveasica*, *B. lacticus*, etc., peuvent donner des résultats différents en travail, ce qui dépend de la quantité d'acide carbonique ou d'autres gaz dégagés, suivant les espèces. N. Melnikoff effectue même en ce moment, des essais sur les bactéries de la pourriture qui dégagent de l'éthylène, de l'hydrogène phosphoré et d'autres gaz. L'auteur se propose d'étudier cette question dans tous ses détails.

## FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

### ET DU VINAIGRE (Suite)

Dans l'état actuel de la technique chimique on connaît deux méthodes différentes, dans leur principe pour la préparation de l'acide acétique : 1°) La méthode basée sur la fermentation des liquides alcooliques ; 2°) La distillation sèche du bois. — Ces deux méthodes donnent naissance à quatre procédés principaux.

- |                                  |   |  |
|----------------------------------|---|--|
| Méthodes<br>par<br>fermentation. | { | 1. — La fabrication du vinaigre dite vieux procédé, ou procédé d'Orléans.  |
|                                  |   | 2. — La fabrication rapide du vinaigre, ou nouveaux procédés, qui mettent en pratique les données fournies par la science depuis cinquante ans.  |
| Méthodes<br>par<br>distillation. | { | 3. — La distillation sèche du bois, ou distillation en vase clos.  |
|                                  |   | 4. — La décomposition des acétates qui donne de l'acide acétique chimiquement pur. C'est une dérivation de la distillation sèche du bois, car les acétates se préparent uniquement par ce procédé, commun on le verra. |

Nous nous occuperons successivement de ces différents procédés. La fabrication d'Orléans telle qu'elle se pratiquait il y a seulement trente ans, et telle que nous la décrirons est presque abandonnée industriellement. L'intérêt qu'elle présente est simplement historique. Nous la décrirons cependant et à cette occasion nous exposerons la théorie de la fermentation acétique, les conditions les plus favorables au fonctionnement normal du ferment, et les causes d'insuccès si fréquentes lorsqu'on s'écarte des données de la science pour s'abandonner à la routine, aux préjugés de métier, et à l'empirisme.

#### Conditions dans lesquelles doit s'accomplir normalement la fermentation acétique.

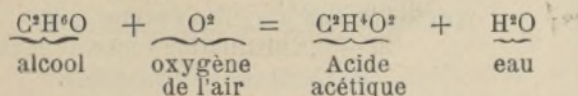
Le vinaigre, condiment d'un grand nombre de mets, est un liquide à base d'acide acétique. Étymologiquement, il doit provenir et il provient effectivement du vin : cependant dans les contrées où l'on consomme du cidre ou de la bière, le vinaigre est fabriqué au moyen de ces boissons. On



peut donc dire plus généralement, que le vinaigre est le produit de la fermentation acétique de tout liquide alcoolique, que celui-ci soit un simple mélange d'eau et d'alcool pur, soit du vin, de la bière, du cidre, des vins de lies ou résidus de l'industrie vinicole, du sirop de malt, du sirop d'orge, des jus de betteraves, etc. Ces trois derniers liquides ne sont pas alcooliques il est vrai, mais ils renferment du sucre transformable en alcool, ce qui revient au même.

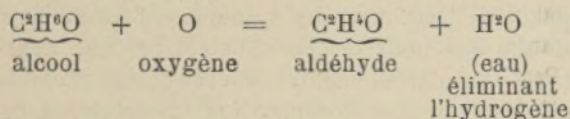
Le procédé de préparation des vinaigres par transformation de l'alcool, repose nous le répétons sur la fermentation acétique. Quel est donc ce phénomène ? Il peut être envisagé sous deux aspects : chimiquement, et biologiquement.

Chimiquement on l'exprimera par une simple réaction ; l'alcool au contact de l'oxygène de l'air se comporte d'après l'équation :

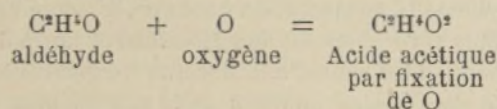


En effet l'acide acétique  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$  ne diffère de l'alcool que par 2 H en moins et 1 O en plus. La réaction a lieu en deux phases en réalité, et il y a production d'un corps intermédiaire, l'aldéhyde  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$ , puis réoxydation de ce corps par fixation d'un O d'où  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$ , acide acétique. Pour être exact, il faut donc écrire la réaction comme ceci.

Première phase :



Deuxième phase :



Si nous utilisons maintenant les poids atomiques des éléments mis en réaction, nous voyons que 46 kilogrammes d'alcool exigent 32 kilogrammes d'oxygène pour passer à l'état d'acide acétique. Ces 32 kg. constituent un volume de 22 300 litres et sont renfermés dans 107 mètres cubes d'air atmosphérique. Avec les quantités ci-dessus, on obtient 60 kilogrammes d'acide acétique pur anhydre. Il ne faut pas oublier que ce sont là des données théoriques. Il ne faut pas non plus en exagérer l'importance, ni au contraire les négliger.

Telle est la nature du phénomène considéré au point de vue chimique ; nous arrivons au deuxième point de vue sous lequel on doit l'envisager : On pourrait croire qu'il suffit de mettre en présence l'alcool et l'air pour qu'il se produise du vinaigre. Il n'en est rien fort heureusement, car comment conserverions-nous nos boissons ? Le phénomène a besoin d'être provoqué par une cause d'une nature spéciale, à laquelle on a donné le nom de *fermentation acétique*. Rien de surprenant à cela ; en chimie il faut toujours une cause déterminante pour toute réaction : tantôt ce sera la chaleur, la lumière, l'électricité, le choc, les ondes vibratoires, les grandes forces physiques en un mot, tantôt une réaction chimique adjacente (ce qui revient au même par production d'énergie colorique) ; ici la déterminante est d'une troisième nature, elle est *biologique*, c'est-à-dire qu'elle est causée par le fonctionnement de la vie d'un petit être, nommé ferment.

En un mot il y a fermentation ; ce terme mérite quelque développement :

Une fermentation est un phénomène chimique dans lequel un composé organique qui prend le nom de *matière fermentescible* se décompose, ou pour mieux dire se modifie dans un sens déterminé sous l'influence d'un autre composé organique le *ferment*, qui est animé de la vie, et qui ne fournit rien de sa propre substance aux produits de la réaction, ceux-ci étant formés uniquement aux dépens de la matière fermentescible et dans certains cas de l'oxygène de l'air. *Il en résulte qu'une quantité relativement petite de ferment peut opérer la transformation, la « fermentation » d'une quantité théoriquement illimitée de la substance fermentescible.*

La nature, l'espèce de la fermentation dépendent de trois causes qui sont 1<sup>o</sup>) la nature du corps qui subit l'action (glucose, sucre de canne, alcool, acides lactique, tartrique, citrique, amidon, etc.)

2<sup>o</sup>) La nature de la réaction et des produits qui en résultent ;

3<sup>o</sup>) L'espèce du ferment.

La nature du corps qui fermente joue un rôle prépondérant car c'est de la composition, de la constitution chimique de ce corps que résulte l'aptitude à donner naissance à tel ou tel autre corps qui en résultera :

Ainsi la fermentation des sucres donnera de l'alcool.

Celle de l'amidon, du sucre et de l'alcool.



Enfin, celle qui nous occupe, celle de l'alcool, donnera de l'acide acétique.

Selon la nature du produit de la réaction, la fermentation porte un nom différent ; fermentation alcoolique, fermentation lactique, *fermentation acétique*, etc.

L'espèce du ferment joue un rôle prépondérant. En principe le ferment est à la fois une substance organique et une substance organisée ; en tant que substance organique, il est invariablement constitué par des principes albuminoïdes et de la cellulose ; en tant qu'être organisé, tout en appartenant à un certain genre, il peut appartenir soit à une espèce soit à une autre.

En un mot, il y a pour chaque espèce de fermentation différentes espèces de ferments appartenant au même genre, et fonctionnant dans des conditions presque identiques. Le nombre de ces espèces est même très grand et d'autant plus que ces petits êtres d'organisation très inférieure se modifient très facilement, suivant les lois du transformisme de Darwin, lorsqu'ils se trouvent dans des conditions différentes de celles qu'ils avaient précédemment. C'est l'adaptation au milieu ; de là un grand nombre d'espèces de ferments dans chacun des nombreux genres ayant chacun leur rôle spécial dans la transformation des matières organiques soumises par la nature à leur action.

Les données précédentes présentent le caractère de généralités : examinons maintenant à fond la fermentation qui nous intéresse particulièrement.

Le ferment de l'acétification, découvert par Pasteur au cours de ses savantes recherches sur les maladies du vin, a reçu le nom de *Mycoderma aceti*.

« Le *Mycoderma aceti* est un ferment organisé : C'est une plante, la plante la plus simple que l'on puisse imaginer, une espèce de champignon. Il se présente en chapelets d'articles comme le montre la figure ; en général ces articles sont légèrement étranglés vers le milieu, dont le diamètre variable suivant les conditions de formation et de vie de la plante, est en général voisin de 1,5 millièmes de millimètre. La longueur de l'article est à peu près le double de la largeur, et comme il est étranglé en son milieu on dirait quelquefois une réunion de deux petits globules, surtout lorsque l'étranglement est court, et, quand il y a une couche, une pellicule un peu serrée de ces articles, on croirait avoir sous les yeux un amas de petits grains ou de petits globules. Le mode de multiplica-

tion de ces articles n'est pas douteux : chacun d'eux s'étrangle de plus en plus en son milieu et donne deux nouveaux globules ou articles qui s'étrangleront eux-mêmes en grandissant, et ainsi de suite, avec une rapidité prodigieuse » (Pasteur).

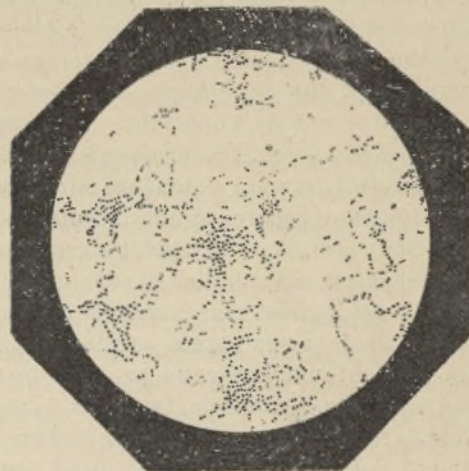


Fig. 1.

« Ces articles sont extrêmement petits : il en faudrait environ 400, rangés bout à bout, pour faire un millimètre. Ces petits êtres se multiplient avec une rapidité telle qu'on peut en déposant une semence imperceptible sur un liquide contenu dans un vase de 1 m. q. de superficie, le voir en 24 heures ou au plus 48 h. se recouvrir entièrement d'un voile velouté uniforme. En supposant 300.000 articles par mm. carré, cela donne pour la cuve 300 milliards d'articles produits en un temps très court. » (Pasteur). L'imagination reste étonnée d'une fécondité, aussi merveilleuse ! Si les infiniments petits sont placés dans des conditions désavantageuses vis-à-vis des autres êtres, il faut bien reconnaître que la nature les a formidablement armés pour la lutte par le nombre.

Le *mycoderma aceti* est une plante. Comme telle il a besoin pour se nourrir, naître, croître, en un mot pour vivre de certains matériaux, d'aliments qui se composent d'un peu de matière albuminoïde, et de phosphates. Car le phosphore et l'azote sont indispensables à la vie de tout être. Ses exigences à ce point de vue sont loin d'être grandes ; quelques dix millièmes de ces substances dans le liquide où il se développe sont suffisants pour assurer un état florissant au *mycoderma aceti*.

Le ferment du vinaigre lorsqu'il se trouve dans un liquide remplissant les conditions nécessaires à



son existence se développe et se multiplie comme on vient de le voir. Mais l'ensemble de tous les articles contenus dans un récipient, qui constitue en somme une vaste colonie, pour employer le terme consacré en microbiologie, peut présenter plusieurs aspects suivant les circonstances de sa formation et d'après lesquels on a pu le désigner sous le nom de *pellicule Mycodermique*, *état membraneux* et *état mucilagineux*. Ces différences ont une grande importance ; en effet à l'état de *mycoderme* le mycoderma aceti constitue un voile uniforme, velouté s'étendant sur toute la surface du liquide, d'apparence plus ou moins sèche, plus ou moins ridée, mais caractérisé surtout parce qu'il ne se laisse pas mouiller, ni *submerger* par les couches de liquide sous-jacent, à cause des matières grasses que la plante secrète en petite quantité. Suivant son âge cette pellicule de *mycoderme* est plus ou moins épaisse, plus ou moins résistante, grasse au toucher. Si on l'enlève soigneusement il ne reste au-dessous qu'un liquide acide, ne contenant pas de mycoderma aceti en masse agglomérée, mais renfermant des individus isolés, et même en grande quantité, à tel point que aussitôt enlevé, le voile se reforme rapidement, et cela autant de fois et aussi longtemps qu'il y aura des ressources nutritives pour la plante et des conditions d'existence favorables dans le milieu liquide.

C'est seulement lorsqu'il s'est développé sous cet état que nous venons de décrire, que le mycoderma aceti est utile au vinaigrier. Sous cet état seul, en effet, il est à la fois en contact avec l'air et le liquide alcoolique, les deux éléments qu'il doit mettre en réaction. Ceci est d'une extrême importance car dès qu'une cause extérieure quelconque, par exemple l'agitation mécanique du liquide par addition d'une certaine quantité de liquide, provoque la submersion du voile mycodermique, il gagne le fond en raison de sa densité, et est désormais inapte au transport de l'oxygène sur l'alcool ; il ne saurait en effet trouver assez d'oxygène dissout dans le liquide pour opérer l'acétification. Néanmoins il continue à vivre et à se développer aux dépens des principes azotés et minéraux et c'est alors qu'il prend l'état *membraneux*. Il affecte la forme de membranes ténues qui rayonnent dans le sein du liquide et l'envahissent graduellement, à tel point qu'il arrive souvent que ces membranes occupent une grande partie de la capacité des tonneaux. C'est à cette variété de mycoderma aceti

que l'on a donné, le nom de *mère du vinaigre*. Dans le procédé d'Orléans, comme on le verra plus loin, les additions de liquide hebdomadaires toujours faites sans précautions, favorisent énormément le développement de l'état membraneux, en projetant tous les huit jours le voile mycodermique au fond des tonneaux. La *mère du vinaigre* qui se développe dans ce procédé a été longtemps considérée comme la cause de la transformation du vin dans le procédé d'Orléans. De là les expressions des ouvriers : la *mère travaille bien*, la *mère est paresseuse*, la *mère est malade*. On sait aujourd'hui que la *mère* est entièrement inutile, et que c'est seulement le léger voile de la surface qui agit.

L'énergie du mycoderme sous la forme de voile est extrême. Il absorbe l'oxygène et le fixe sur l'alcool avec une puissance vraiment extraordinaire. La formation de vapeur d'eau, conséquence de l'élévation de température, laquelle est également conséquence de la réaction, en témoigne. Le poids de la matière agissante et très faible comparativement à l'oxygène mis en œuvre. C'est ainsi qu'une pellicule de mycoderme, pesant à l'état sec un centigramme, fixe 1 gr. 300 d'oxygène, soit plus de 100 fois son poids. C'est ce qui explique que le contact de l'air est indispensable, et que submergée la plante tout en continuant de vivre, ne peut plus acétifier l'alcool, faute de matériaux.

Il nous reste à parler de la *forme mucilagineuse*. Elle est plus rare et a été seulement observée chez le mycoderma aceti du vinaigre chinois, appelé là bas Dzou-no-dzé. Ce n'est pas une espèce différente de mycoderma aceti, mais seulement une forme différente.

Le mycoderma aceti se développe toujours à l'état de voile, qu'on pourrait appeler état muqueux lorsque la semence, les germes sont uniformément répandus à la surface du liquide, aussi bien que lorsqu'ils existent au sein même de la liqueur. C'est pour cette dernière raison que le voile peut se reformer après la submersion. Mais lorsque quelque trace de germe, si faible soit-elle, existe au sein de la liqueur on peut être assuré que le mycoderma aceti se développera concurremment à la surface et dans le sein de celle-ci. *C'est pour cette raison qu'il est absolument indispensable de filtrer très soigneusement les vins ou le vinaigre que l'on doit introduire dans les appareils d'acétification.* Le fabricant ne doit pas oublier cette condition essentielle.



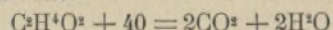
Voyons maintenant les conditions d'existence de la plante, dans les trois cas d'un liquide *très alcoolique*, d'un liquide *moyennement alcoolique* (comme le vin p. ex.) et d'un liquide *acétique* dont tout l'alcool a disparu.

Dans un liquide *très alcoolique*, et ce qualificatif relativement au mycoderma s'applique à tout liquide titrant plus de 14° alcoolique, la plante ne peut pas fonctionner normalement. Elle subit une modification profonde, le voile ou les membranes deviennent opaques, blafards, inconsistants et fragiles. L'alcool est encore transformé par lui, mais en divers produits intermédiaires parmi lesquels l'aldéhyde et le plus important en quantité. L'acide acétique ne figure que pour une très faible proportion. Bref, il faut éviter d'employer des liquides d'un tel degré alcoolique. Ceci intéresse surtout le fabricant dont le point de départ est l'alcool d'industrie et non pas le vin.

Dans un liquide *moyennement alcoolique*, c'est-à-dire au-dessous de 12 à 14° C. et nous pouvons prendre le vin comme exemple, la plante se développe normalement en suivant les phases décrites plus haut. L'acétification est accompagnée à ses débuts de la formation de produits étherés encore mal connus, d'odeur et de saveur agréables qui constituent le bouquet des vinaigres bien préparés. Une certaine lenteur dans l'acétification est favorable à la formation de ces produits, aussi bien comme qualité que comme quantité. Au contraire les procédés rapides ont le défaut de ne pouvoir fournir ce bouquet, ce qui rend leurs vinaigres moins fins. D'où la supériorité incontestable des vinaigres fabriqués par le vieux procédé d'Orléans que nous décrirons tout à l'heure. Une autre cause que la trop grande rapidité peut priver le vinaigre de matières étherées qui lui donnent du bouquet, par une propriété analogue au bouquet des vins : c'est lorsque l'acétification est poussée trop loin, en un mot lorsque, dès l'instant que l'alcool a presque disparu on laisse le produit au contact du mycoderma. Nous rentrons alors dans le troisième cas que nous devons examiner, celui d'un liquide *acétique* dont tout l'alcool a disparu.

Dans ce cas, le mycoderma continue à vivre et à se multiplier. Mais, poursuivant sa fonction, il fixe l'oxygène non plus sur l'alcool absent, mais sur les produits étherés d'abord, puis sur l'acide acétique lui-même, qu'il brûle littéralement en le transfor-

mant en acide carbonique et en eau, d'après la réaction suivante :



La destruction de l'acide acétique commence déjà avant que l'alcool ne manque totalement dans la liqueur, c'est pour cela qu'il reste toujours dans le vinaigre un peu d'alcool (1 à 2 0/0). Le fabricant a en effet intérêt à ne pas pousser l'acétification à fond, car il détruirait et la force et l'arôme de son vinaigre.

Si l'on rajoute de l'alcool dans la liqueur ou l'acide est en voie de destruction, le phénomène change : l'alcool devient l'objectif de la plante, et l'acide est respecté.

Nous profiterons de l'enseignement de ces phénomènes pour bien mettre au point la nature et le rôle du ferment acétique. On peut distinguer chez lui deux fonctions : celle de la vie et sa fonction de transport de l'oxygène. Il peut vivre dans toute sorte de liquide pourvu qu'il y trouve des éléments, et à ce point de vue il n'est pas difficile : quelques millièmes d'azote organique et de phosphore, et un milieu favorable, c'est-à-dire, ni trop acide, ni trop alcalin, ni trop alcoolique, ni *antiseptique*. L'acide sulfureux qui est antiseptique le tue, ou peut le gêner dans son développement. C'est la raison pour laquelle les vins méchés au soufre s'acétifient difficilement ou pas du tout.

Il peut exercer sa fonction de transport de l'oxygène et avec une énergie dont nous avons donné idée par quelques chiffres plus haut, lorsqu'il trouve simultanément à sa portée de l'oxygène libre, c'est-à-dire de l'air, et un corps oxydable l'alcool, l'acide acétique, ou les produits étherés du bouquet.

Si ces conditions ne sont pas remplies, il vivra, sans fixer l'oxygène. Par exemple elles ne sont pas remplies lorsqu'il se trouve au fond du liquide sous forme de *mère* (absence d'air) ou bien lorsqu'il n'y a ni alcool, ni acide acétique à brûler (liquide simplement nutritif). Enfin lorsqu'il y a simultanément en présence de l'air, de l'alcool et de l'acide acétique, c'est d'abord l'alcool qui sera brûlé jusqu'à concurrence d'une proportion minimale de (1 à 1,5 p. 100) puis à partir de cet instant, concurremment l'alcool et l'acide acétique ainsi que les substances aromatiques du bouquet. Si on laisse alors l'action se continuer, tout le vinaigre disparaîtra pour faire place à un liquide parfaitement neutre, qui sera tout prêt à des transformations d'un autre ordre, la putréfaction. Le ferment aura alors rempli



son rôle assigné par la nature, et fera place à d'autres infiniment petits qui par la putréfaction réduiront en produits plus simples encore les matières résiduelles de l'action, et ainsi jusqu'au recommencement qui est la loi naturelle. Le mycoderma aceti apparaît ainsi dans son véritable rôle : c'est un champignon domestique, pas autre chose ! L'homme utilise ses propriétés utiles, et doit se garantir de ses aptitudes nuisibles qui sont la destruction de l'acide acétique. C'est l'éternelle analogie du petit au grand.

Il nous reste à voir quelles sont les conditions de température les plus favorables au développement et au fonctionnement du mycoderma. On a reconnu depuis longtemps que les étés chauds sont les plus favorables aux altérations du vin par l'acide acétique. Pasteur a confirmé ces données de l'expérience : d'après lui une température de 20 à 32° est la plus favorable. Plus il fait chaud, plus on est près du maximum 30-35°, plus l'acétification est rapide. Mais il est une vérité d'expérience, c'est qu'une fois commencée à 20° par exemple, l'acétification peut se continuer à une température plus basse : bien des caves où les vins s'altèrent par ce processus sont à 10° au plus. Dans de telles conditions la fermentation est très longue et cela en proportion de l'abaissement de température, mais on a reconnu que le vinaigre était de beaucoup supérieur. Nous en avons déjà dit la raison.

On a fait des expériences sur l'influence de la lumière blanche et des différents rayons colorés du spectre sur l'action du mycoderma. Nous croyons inutile de les rapporter ici, car elles seraient inutiles au praticien, tout en possédant par ailleurs leur intérêt au point de vue scientifique pur.

En résumé, et pour condenser en quelques lignes l'essence même des données de la science sur la fermentation acétique, données de toute importance pour le fabricant qui veut opérer rationnellement et bénéficier des savants travaux des Pasteur et autres, nous dirons :

1° Les fermentations sont le résultat de l'action vitales d'infiniment petits particuliers nommés ferments. Ceux-ci sont doués de la vie, et comme tels ils exigent certaines conditions d'existence : de nourriture, et de milieu (température, acidité ou neutralité, antiseptiques).

2° La fermentation acétique est celle qui donne naissance au vinaigre. Elle est produite par un petit végétal microscopique qui prend l'oxygène à l'air dans certaines conditions et le fixe sur l'al-

cool. La réaction chimique qui a lieu donne naissance à de l'acide acétique produit cherché, et à de l'acide carbonique, gaz qui s'échappe. Il se produit en outre, pendant l'action, des éthers spéciaux qui sont l'arome et le bouquet du vinaigre et qu'il faut à tout prix conserver.

3° Le ferment acétique qui a nom mycoderma aceti agit à la fois comme un être, c'est-à-dire qu'il vit, se nourrit, se reproduit, et comme transporteur d'oxygène, comme ouvrier. Ces deux fonctions sont indépendantes, en ce sens qu'il peut vivre sans fixer d'oxygène, cela lorsqu'il n'est pas dans certaines conditions requises.

4° Ces conditions sont : a) qu'il soit développé à l'état de voile mycodermique à la surface ; b) qu'il soit au contact de l'air ; c) qu'il soit en même temps à la surface d'un liquide alcoolique marquant moins de 14° centésimaux.

5° La forme membraneuse appelée mère du vinaigre est un état du ferment sous lequel il est entièrement inactif. Il faut éviter de le provoquer ; et pour cela il ne faut jamais submerger le voile de la surface, seul actif.

6° Un liquide très alcoolique peut tuer le ferment, de même que les antiseptiques, notamment l'acide sulfureux. Un liquide alcoolique moyennement subit de sa part des transformations anormales, qui ne donnent pas ou presque pas d'acide acétique.

7° Il ne faut pas pousser la fermentation jusqu'à la disparition totale de l'alcool, car dès qu'il ne reste que 1 à 1.5 0/0 de ce corps dans le liquide, l'acide acétique est à son tour attaqué et détruit par l'oxygène que transporte le ferment.

8° Une température de 20 à 35° est la plus favorable. Plus on se rapproche de 35° plus l'action est rapide, mais le vinaigre est moins fin car les produits aromatiques ne prennent naissance qu'en très petite quantité. Le contraire a lieu à basse température et cela jusqu'à + 10° environ : la fermentation est lente, parfois excessivement (des semaines, des mois mêmes), mais le produit est d'une finesse d'autant plus grande.

Tels sont les principes résumés de l'art du vinaigrier. Nous en trouverons l'application dans les méthodes perfectionnées. Nous allons pour l'instant décrire l'ancienne méthode pratiquée à Orléans dans laquelle nous n'en verrons pas beaucoup de trace. Cette méthode n'a plus qu'un intérêt historique ; elle nous permettra de signaler sur le vif, les défauts qu'il faut éviter.

(A suivre).



## REVUE DES PROGRÈS DANS L'INDUSTRIE DES EXPLOSIFS

*Au sujet de la nature de l'enveloppe et de la charge explosive des projectiles.*

Les anciens types de projectiles sphériques étaient nécessairement de poids très variables, mais il y a actuellement une tendance à n'employer pour un même calibre que des projectiles de même poids, avec la même forme à l'avant. On peut même dire que le poids d'un projectile exprimé en livre (1 kgr. = 2,2 liv.) s'obtient en prenant la moitié du cube du calibre exprimé en pouces (1 pouce = 2 cm. 54). C'est ainsi que le poids d'un projectile de 10 pouces est d'environ 500 livres. La longueur du projectile moderne est d'environ 3-4 fois le diamètre, sauf pour les types particuliers; l'avant est toujours en forme d'ogive. Pour imprimer le mouvement de rotation au projectile on emploie un grand nombre de méthodes; l'un des systèmes les plus usités est celui de la compression. Il consiste en principe à entourer le projectile d'une bande de métal doux dont le diamètre externe est plus grand que celui du calibre. Cette bande de métal doux s'applique alors hermétiquement contre l'arme et empêche toute perte de gaz, d'autant plus qu'elle s'adapte dans les rayures de l'arme. Comme enveloppe on a employé successivement le plomb et le cuivre. La force nécessaire pour imprimer un mouvement de rotation aux projectiles modernes est bien peu de chose. C'est ainsi qu'une enveloppe de cuivre doux de moins de 2 pouces, forcée dans des rainures de 0,05 pouce, est capable de produire la rotation d'un projectile de 1100 livres à calibre de 13 pouces. Aussi la pression nécessaire pour produire cette rotation et pour surmonter la friction latérale n'est que bien peu de chose. L'essentiel dans la construction d'un projectile, c'est que la section des parois en chaque point soit suffisante pour supporter le poids de la portion du projectile qui se trouve en avant.

Les types de projectiles sont innombrables, chacun est destiné à remplir une fonction donnée. Les projectiles remplis de balles de fer ou de plomb sont inefficaces à grande distance. Le shrapnel fut imaginé pour parer à ces inconvénients; le shrapnel actuel est en acier à résistance suffisante pour supporter le choc dans l'arme à feu et contenant des balles de plomb ou de fer ainsi qu'une charge de plomb en quantité strictement nécessaire pour

le faire éclater. Cette charge se place très souvent à l'arrière du shrapnel et est en communication, par l'intermédiaire d'un tube, avec le détonateur placé à l'avant. Mais il existe également des shrapnels à charge de poudre centrale ou à l'avant. Les shrapnels les plus intéressants sont ceux munis d'un détonateur calculé pour faire explosion au bout d'un temps déterminé. Ces détonateurs sont calculés de manière à agir à une distance d'environ 90-100 m. de l'objet visé de manière à y produire la dispersion des balles et des fragments. Les détonateurs à percussion conviennent fort pour les shrapnels employés sur terre ferme où il est moins difficile de viser avec précision; mais sur mer il faut avoir recours à des détonateurs calculés de manière à agir au bout d'un temps strictement délimité. Un tel système est celui usité par la marine des Etats-Unis pour le shrapnel de l'arme à feu de 10 cm. 16. Une série de balles sont noyées dans une couche de résine à l'intérieur du projectile. Le détonateur est mis en action par le choc du déchargement de l'arme, choc qui amène un petit plongeur à déchirer les crochets qui le retiennent et à produire l'explosion d'une petite capsule qui met le feu à une fusée disposée de telle sorte que la combustion de la charge principale de poudre se produira au bout de l'intervalle désiré. Au cas que par hasard ce détonateur ne fonctionne pas, le projectile est muni d'un deuxième système de détonateur qui agira lorsqu'il rencontrera un obstacle. Ce projectile renferme 240 balles qui, avec les fragments de l'enveloppe, sont lancées dans un cône de dispersion. Il est évident que dans le combat naval l'effet de ces shrapnels doit être fort limité. Par contre ils sont fort destructifs en bataille rangée. Sur mer ainsi que pour la destruction des forts, c'est le projectile « à explosion » qui va prédominer, projectile renfermant une forte charge d'explosifs faisant explosion au contact d'un obstacle. A l'heure présente ces projectiles sont construits en acier et principalement en acier chromé à 1,8-3 0/0 de chrome et environ 1 0/0 de carbone. L'acier employé est l'acier au creuset, non pas seulement parce qu'on le suppose supérieur à celui obtenu sur sels basiques, mais parce que c'est au creuset que l'incorporation du chromé est le plus commode. Il y a divers procédés pour la fabrication de ces projectiles en acier chromé. On applique de l'eau froide sur le projectile chauffé au delà d'une certaine longueur à partir de la pointe, tout en préservant les autres parties de



la chaleur. Nous avons décrit ou mentionné tout récemment un four à gaz employé dans un but analogue.

Le projectile de 31 cm. 85 de la marine des Etats-Unis pèse environ 500 kgr., renferme une charge de 22 kgr. 7 d'explosif et est capable de traverser de 14 à 17 cm. d'armure, alors que le projectile renfermant cinq fois autant d'explosif, mais à enveloppe moins avantageuse que l'acier chromé, serait sans effet. Ceci dit pour montrer combien, dans l'effet des explosifs, il est nécessaire de tenir compte de toutes sortes de conditions. Primitivement la charge de poudre était placée dans des sachets, en vue d'éviter la friction au contact des parois du projectile. Mais pour le présent on se contente d'en badigeonner l'intérieur d'un vernis. Le détonateur de ce projectile à 31 cm. 85 est à percussion. Le choc de la décharge de l'arme amène la rupture des fils métalliques qui retiennent le plongeur; sitôt que le projectile rencontre un obstacle, le plongeur est poussé en avant contre une petite capsule qui agit sur la matière à la partie d'avant du détonateur, qui provoque l'explosion de la masse principale et qui fait éclater le projectile. Naturellement ces différentes réactions, tout en étant relativement rapides, nécessitent un certain temps et ce temps est suffisant pour permettre au projectile à haute vitesse de traverser une armure et de n'éclater qu'après cette traversée en ayant ainsi un effet doublement destructif. Ainsi que nous y avons fait allusion, c'est la qualité de l'acier de l'enveloppe qui est un facteur important. Dans une note future nous examinerons les divers procédés et coups de mains pour la fabrication des projectiles qui, sauf pour les généralités, est fort peu connue, attendu qu'on s'attache à l'environner de mystère, quoiqu'au fond ce ne soit qu'un secret de polichinelle.

Et maintenant que nous avons parlé des projectiles « à explosion » disons quelques mots sur les projectiles à fulmi-coton, acide picrique, etc. susceptibles de fonctionner sous l'action des détonateurs ordinaires. Ces projectiles peuvent être également disposés de manière à n'éclater qu'après la pénétration d'une armure. On a reconnu l'avantage qu'il y a à munir ces projectiles d'une tête en métal doux. Cela nous amène à reparler une fois de plus de l'emploi des explosifs brisants. Disons tout d'abord que ce que l'on appelle des canons à explosifs brisants sont plutôt des machines lançant des torpilles aériennes. En outre beaucoup de ces explo-

sifs dits brisants sont des explosifs à sensibilité plus ou moins atténuée par une série de manipulations. La question de l'emploi des explosifs brisants est en train de soulever de violentes discussions. Il y a partisans et adversaires; tous semblent d'accord pour reconnaître qu'il y a encore beaucoup à faire pour la généralisation de leur emploi. Quant aux objections que l'on fait pour démontrer *a priori* l'impossibilité ou le désavantage de leur emploi, nous n'y croyons pas. C'est une question qui, comme toute chose, demande à être perfectionnée. Ce n'est qu'une question de temps. Les explosifs brisants des torpilles aériennes fonctionnent par l'explosion d'une capsule de fulminate de mercure qui agit sur du fulmicoton sec, etc. Leur effet est fonction de la quantité de charge. Or si la charge est relativement élevée, les parois doivent être minces, autrement leur poids serait trop élevé, mais alors la pénétration des armures semble assez difficile. Si l'on veut des parois aptes à percer l'armure, l'effet explosif est forcément limité. C'est sous cette forme que les adversaires des explosifs brisants en présentent la critique. Dans l'emploi des explosifs brisants, il serait bon d'avoir un maximum de vitesse à la sortie de l'arme, mais c'est précisément cette vitesse à la sortie qui est la mesure du degré de danger de l'emploi des explosifs brisants. Quelque soit le moyen employé pour le lancement des projectiles à explosifs brisants, que ce soit l'air comprimé ou la combustion d'une poudre, il importe au point de vue de la sécurité, que cette vitesse ne dépasse pas un certain maximum. C'est une condition qu'il n'est pas trop difficile de réaliser, seulement c'est au détriment de la quantité de la charge employée. L'un des reproches que l'on fait aux explosifs brisants, c'est la possibilité d'éclater avec recul à l'intérieur de l'arme. Nous venons de dire qu'il faut s'arranger de manière à ce que la vitesse ne dépasse pas un certain maximum, première cause pour ne pas exagérer la charge. De plus l'explosif brisant étant de très grande sensibilité, il y aurait là également un motif pour limiter la quantité employée. En prenant ces considérations à la lettre, on en arriverait aux inconvénients suivants résultant de l'emploi des projectiles à explosifs brisants: 1) vitesses plus faibles, 2) trajectoires élevées, 3) diminution des chances d'atteindre l'objet visé. On voit d'ici de combien d'éléments variés il faut tenir compte dans l'appréciation de ces explosifs. Comme dans toute chose, il doit y avoir avantages



et inconvénients. Pour notre part, nous croyons qu'il y a avantage. Nous avons présenté les objections des adversaires pour donner une idée de l'état actuel de cette question.

Par contre, en ce qui concerne les poudres sans fumée, on est unanime à reconnaître leur supériorité. Le gouvernement des Etats-Unis en fait construire actuellement une vaste manufacture sur les bords du Potomac à environ 50 km. de Washington. Et la plupart des gouvernements du Monde en font autant. Une réflexion encore avant de passer à un autre sujet. L'emploi de projectiles de plus en plus puissants peut sembler le contraire d'un progrès, mais il aura au moins l'avantage de réduire la durée des guerres à un minimum.

Au congrès de chimie de Vienne on a également discuté diverses questions d'explosifs. Le colonel Hess y a parlé des explosifs de sûreté. Comme nous en avons parlé tout récemment, nous n'y reviendrons pas aujourd'hui. Disons seulement que les *Mittheilungen über Gegenstände des Artilleris und Genie Wesens* du gouvernement autrichien viennent de publier diverses études se rattachant à la question. Brzezowski y a traité des essais de ces explosifs de sûreté, tandis que Zigall discute l'examen chimique et technique des explosifs en général.

L'*Iron and Steel Institute* a également discuté une question se rattachant aux explosifs. Le professeur Roberts-Austen y a traité de l'action des projectiles sur le métal de l'arme à feu. Il arrive à la conclusion que les corrosions sont principalement d'ordre mécanique et non chimique, étant dues à l'action de la chaleur sur les parois.

EUG. ACKERMANN.

## CONGRÈS DE CHIMIE DE VIENNE

### Utilisation des gaz résiduels renfermant de l'acide sulfureux.

Dr August Harpf, Docteur de chimie à Pribam.

L'heureuse époque où l'on pouvait, avec insouciance laisser s'échapper dans l'atmosphère ou dans les cours d'eau, les gaz et les eaux résiduaires, et rendre ainsi au Dieu de la libre nature, ce que l'industrie ne pouvait utiliser, est passée depuis longtemps dans notre pays de culture. Il en est de même partout ailleurs : le voisin y a mis bon ordre.

Le Pr. Winkler a établi que les gaz des forges qui renferment habituellement 0,074 d' $\text{SO}_2$  et 0,023 0/0 d'acide chlorhydrique causeraient des dommages sérieux à la végétation du voisinage, et cela indirectement à cause de la vapeur d'eau qu'ils renferment, vapeur qui se condense aussitôt dans l'atmosphère sous forme de brouillard entraînant les acides sur les végétaux qui croissent à l'entour des usines (1).

L'acide sulfureux trouve un emploi dans la fabrication de l'acide sulfurique, mais la limite extrême de sa dilution possible pour être susceptible d'utilisation est 4 0/0, et les gaz plus pauvres que cette teneur ne pourraient être utilisés sans pertes pécuniaires.

Si l'on se reporte à l'élégant procédé de Von Hähnisch et Schröder pour la préparation de l'acide sulfureux liquide on trouve que 4 0/0 (2) est aussi la limite que l'on peut atteindre dans des conditions d'utilisation économique. On sait que ce procédé est employé dans les usines métallurgiques de zinc en Silésie et que l'acide sulfureux liquide obtenu est livré à l'industrie du papier de cellulose de bois qui le fait entrer dans la préparation des lessives de coction.

Abstraction faite de quelques procédés qui ont été proposés, on n'a aucune manière d'utiliser les gaz pauvres ; on voudrait seulement les rendre inoffensifs pour la culture. Dans ce but on construit des fours avec des cheminées immenses qui vomissent les gaz à une grande hauteur dans l'atmosphère, de façon que lorsqu'ils reviennent, fatalement, à la surface du sol ils sont tellement dilués et distribués sur une vaste région qu'ils ne sont plus dangereux. Lorsque le temps est beau, ou lorsqu'il fait du vent, et lorsque les gaz ne renferment pas trop de vapeur d'eau, ce moyen donne d'assez bons résultats. Mais le brouillard et la pluie non seulement empêchent en grande partie la dispersion des gaz, mais ramènent les acides nuisibles beaucoup plus rapidement à terre, à l'état condensé. C'est pour la même raison que les gaz chargés de vapeur d'eau agissent d'une façon beaucoup plus virulente sur le voisinage ainsi qu'il a déjà été dit plus haut.

On emploie aussi des chambres et des tours de condensation lesquelles donnent lieu presque journellement à une suite ininterrompue de construc-

(1) *Zeitschrift f. angewandte Chemie*. Cahier 13.

(2) Voyez Lange. *Handbuch der Soda-industrie*, 2<sup>e</sup> édition. Tome I, 1893, p. 263.



tions diverses (1). Relativement à ces appareils de condensation, il est à remarquer qu'ils atteignent d'autant plus facilement leur but que les gaz sont plus concentrés d'après les lois physiques; cela se conçoit aisément.

En ce qui concerne les gaz plus concentrés, aussitôt qu'ils atteignent 4 0/0 de teneur en  $\text{SO}_2$ , ils trouvent un emploi économique pour l'acide sulfurique ou la fabrication d'acide sulfureux liquide. Les gaz plus pauvres sont mal absorbés, et d'après Freytag, il suffit de 0,003 volumes 0/0 d'acide sulfureux pour causer des dégâts aux végétaux.

Pour les gaz très pauvres, on a également proposé des procédés très coûteux, le lait de magnésie, ainsi que la soude (2).

En outre de la dépense qu'occasionnent ces procédés par le prix élevé des produits, il saute aux yeux, même dans l'emploi d'un simple lait de chaux, que le malheureux métallurgiste ne saura que faire des liquides résiduaires qu'il obtiendra. Dans quelques cas on pourra en employer au lessivage de certains minerais grillés (Witkowitz). Mais dans la généralité ces liquides sont trop pauvres en  $\text{SO}_2$  pour trouver une utilisation, par exemple, dans l'industrie de la cellulose de bois; il est évident qu'il faudra les renforcer par une addition d'acide sulfureux ou de sulfite de chaux, toutes conditions peu pratiques.

C'est pourquoi on laisse ces lessives se perdre

sur place, s'écouler dans les terrains, dans l'espoir que la chaux du sol les neutralisera, ou qu'elles se mélangeront au cours des rivières, et que cela passera inaperçu!

Une autre proposition, très vieille déjà, faite en 1833, par Vivian, consiste à faire passer les gaz sur du charbon au rouge ce qui réduit l'acide sulfureux en soufre, produit d'une certaine valeur. Mais il ne semble pas que des essais pratiques aient été tentés dans cette voie. Pourtant d'après une ancienne communication (3) un dispositif aurait été installé autrefois à *Oberhausen*.

Cependant je ne veux pas considérer comme de ma tâche de décrire et critiquer ici toutes les propositions et les procédés auxquels l'utilisation de l'acide sulfureux dégagé des fabriques a donné lieu; je veux seulement m'en tenir au côté spécial de mon industrie particulière, qui est la fabrication de la cellulose par le procédé au sulfite. Je veux donc décrire un appareil nouveau qui me sert à la préparation de la lessive de coction et qui me paraît très propre à récupérer l'acide sulfureux des usines, même dans le cas de gaz pauvres.

L'appareil est construit par la maison Brüder Porak de Kienberg par Hohenfurth en Bohême. Il sert à la préparation de la lessive de sulfite pour la coction de la fibre de bois.

La figure ci-contre où il est esquissé en indiquera le dispositif.

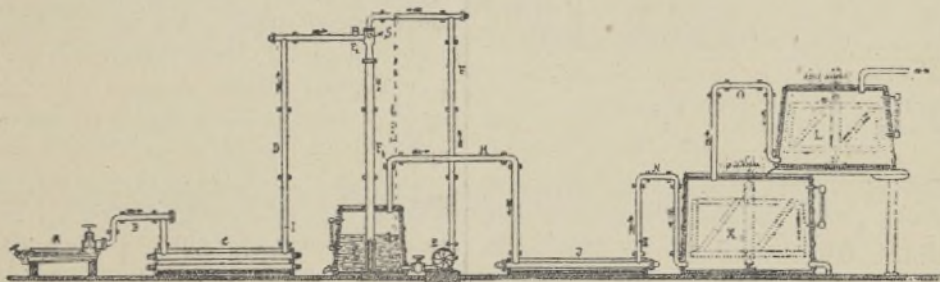


Fig. 1.

En A est un brûleur à soufre en fer. L'acide sulfureux se dégage par les tuyaux de fer B, circule dans le réfrigérant C en tuyaux de plomb, monte dans le tube B en plomb aigre puis se trouve fortement aspiré par le jet d'eau, S, et entraîné dans la cuve G. L'eau de cette cuve est mise en mouvement

par une pompe à force centrifuge E, monte par le tube de plomb aigre F et va sortir sous la forme d'un jet puissant par le tuyau S, environ à 7 mètres au-dessus du niveau de la cuve. L'acide sulfureux se dissout sans aucun doute en petite quantité dans l'eau de la cuve G jusqu'à ce que celle-ci soit saturée, puis il continue sa course par les conduits de plomb H et le condensateur J, puis dans les cuves K et L qui renferment un lait de chaux et sont munies d'agitateurs mécaniques. La portion non ab-

(1) Voyez Hering : *Die Verdichtung des Huttenranches*, Stuttgart, 1888.

(2) Voyez Hering : *loc. cit.*

(3) *Chemiker Zeitung*, 1886, page 1039.



sorbée est *inodore*, et s'échappe dans l'atmosphère.

On continue l'aspiration aussi longtemps que c'est nécessaire pour que la liqueur en K soit suffisamment acide, ce qui se reconnaît d'une part à sa clarification, d'autre part au poids spécifique, au besoin par un dosage rapide. Lorsque ce résultat est obtenu, on arrête quelque temps la pompe E, on vide la liqueur en K dans de grands réservoirs à cet effet, on laisse couler en K le lait de chaux de L et on remplit L avec de nouveau lait.

La dissolution ainsi obtenue est constituée par du bisulfite de chaux et un excès d'acide sulfureux libre. On l'emploie à la préparation de la cellulose de bois de sapin.

Un essai sur une lessive ainsi obtenue a donné :

SO <sup>2</sup> total	3.61 0/0
SO <sup>2</sup> libre	1.93 0/0
CaO et (Mgo)	
combinées.	1.68
Sulf. de chaux	0,225 (en sulfate de chaux hydraté SO <sup>2</sup> Ca + 2H <sup>2</sup> O).

La conduite de gaz F dénommée *tube de chute* est fixée en bas dans la cuve G dans une gaine de fer plombée b, pour éviter qu'elle ne puisse être arrachée ou déplacée.

L'eau en G remplit trois buts : 1) Aspirer le gaz par l'injecteur en S. — 2) Le refouler dans les conduites suivantes. — 3). Laver le gaz et le purifier. J'ai examiné à deux reprises l'eau de la cuve et j'y ai trouvé :

SO <sup>2</sup>	1,34	—	0,70	0/0
SO <sup>3</sup>	0,10	—	0,098	0/0
Cendres entraînées par le gaz	0,015	—	0,001	
et en outre quelque peu de fleur de soufre.				

La pompe à force centrifuge E doit pour une élévation de 7 mètres, effectuer 700 tours à la minute, elle élève 1.200 litres d'eau dans le même temps. Si l'on considère la proportion entre l'effet utile et la force nécessaire minimum (0,5 : 1) on trouve que la pompe nécessite une puissance de chevaux 3,7.

Le deuxième réfrigérant J est rendu nécessaire parce que le gaz s'échauffe en G par suite de la compression et de la dissolution. L'eau en G peut atteindre une température de 35 à 40° C.

Tandis que le premier réfrigérant C se compose de deux étages de tuyaux, le réfrigérant J n'en a qu'un seul, qui suffit amplement. Dans les cuves K et L se trouvent des agitateurs mécaniques qui remuent constamment la chaux du fond, mais qui, pour éviter de favoriser le dégagement de l'acide sulfureux en dissolution, ne tournent que très lentement, soit environ 2 à 3 tours à la minute.

Depuis que j'ai eu connaissance de cet appareil pour la première fois, diverses améliorations lui ont été apportées. Le four à soufre A a été notamment muni de parois refroidies au moyen de serpentins de plomb. Ce refroidissement est utile pour éviter la surchauffe du contenu qui produit une sublimation du soufre et la formation d'anhydride sulfureux. De même, on a installé dans les cuves G K et L des serpentins de plomb à courant d'eau froide, qui empêchent l'échauffement des liquides et favorisent la dissolution du gaz sulfureux. Enfin l'agitateur en K a été abandonné et remplacé en faisant arriver le gaz par un serpentin de plomb perforé, qui fonctionne le courant en une multitude de bulles.

L'appareil est on le voit fort simple, son fonctionnement est exempt de critique, il est peu coûteux, relativement, à établir et facile à réparer. Il n'est, à la vérité, qu'une combinaison heureuse de dispositifs connus, mais entièrement nouvelle, et brevetée dans tous les Etats industriels. A Kienberg, plusieurs sont installés et depuis près de 4 ans donnent entièrement satisfaction. Il est également employé depuis peu de temps avec avantage dans les sucreries qui utilisent le procédé Steffen (saturation des jus par l'acide sulfureux). J'ai donné déjà ailleurs (1), les résultats obtenus par son emploi dans les fabriques de cellulose et dans les sucreries. Je veux seulement ici indiquer les applications de cet appareil, aux forges, usines, métallurgies, etc.

Tout d'abord il faut indiquer les résultats de quelques analyses de gaz que j'ai effectuées dans l'appareil décrit ci-dessus. Elles ont été faites au moyen de l'appareil connu de Reich (absorption du gaz par la liqueur d'iode  $\frac{n}{10}$ ) et comme ces observations présentaient surtout un caractère technique, on a négligé toutes corrections de température, pression, tension de la vapeur d'eau.

Les prises d'essai ont été effectuées dans la conduite d'absorption (entre le four et l'injection d'eau) et dans la conduite de compression (entre la cuve de pression G et la cuve d'absorption K) après chacun des réfrigérants décrits, c'est-à-dire, respectivement aux points I et II indiqués sur la figure. Les essais ont donné :

#### 1) Dans la conduite d'absorption :

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, 1898. Tome 304, cahier 7 et 8.



Le 17 juillet 1896,				
matin . . . . .	3.58	3.00 (1)		
Le 17 juillet 1896,				
après-midi . . . . .	3.62	3.83	3.85	Volumes
Le 18 juillet 1896,				d'SO <sup>2</sup> 0/0
matin . . . . .	6.55	8.77	9.60	
2) Dans la conduite de compression.				
Le 17 juillet 1896,				
matin . . . . .	8.84	11.37	12.33	
Le 17 juillet 1896,				
après-midi . . . . .	9.68	9.50	5.84	Volumes
Le 18 juillet 1896,				d'SO <sup>2</sup> 0/0
matin . . . . .	12.24	15.80	21.84	

On sait que dans les appareils de cette sorte le courant gazeux est peu homogène, ce qui provient du mélange inégal, de l'excès d'air inévitable, avec les produits de combustion du soufre. Mais des différences telles que celles observées entre la conduite de compression sont vraiment remarquables. Elles proviennent évidemment de ce fait que dans l'une des conduites il y a une dépression tandis qu'il y a surpression dans l'autre, et nécessairement de ce qu'il n'a été fait à ce sujet aucune correction.

Lors de ma première étude en 1896, je n'avais pas, en effet, les appareils nécessaires pour effectuer ces corrections, mais si l'on considère que la dépression dans la conduite d'absorption varie entre 10 et 17 c. mètres d'eau, que la surpression dans la conduite de compression est d'environ 304 millimètres de mercure, en outre que la température est d'environ 23° c. 5 dans la première, 21° c. dans la seconde conduite, on arrive à constater que les nombres ci-dessus donnés sont bien voisins les uns des autres, et que les quelques diffé-

(1) Gaz produits par une plus grande admission d'air dans le four.

rences que l'on y constate sont imputables, d'une part aux variations véritables de composition d'autre part au peu d'exactitude des corrections employées.

Plus tard, en 1898, dans une autre visite à la même fabrique j'ai renouvelé mes recherches sur les gaz, en tenant compte des observations et des conditions notées précédemment. Dans ces nouvelles analyses, étant données les habituelles variations du courant gazeux, les résultats trouvés ont été aussi concordants que possible dans les deux conduites. A l'exception des essais A III et B III (Voyez le tableau ci-joint), on a toujours opéré avec appareil de Reich. En même temps la teneur en acide sulfurique a été toujours déterminée, afin d'établir si le passage du mélange gazeux dans l'eau de la cuve de pression G pouvait donner lieu à une augmentation de ce corps, ou non, ce que j'ai toujours considéré comme possible.

Le dosage de l'acide sulfurique a été effectué soit d'après la méthode du Dr Frank, en titrant par l'alcali  $\frac{n}{10}$  la liqueur restant après l'essai d'SO<sup>2</sup>, soit d'après un procédé proposé par moi, consistant à sursaturer la solution par l'eau de baryte, puis à retitrer par l'acide oxalique, ou bien enfin par l'essai au moyen de l'appareil spécial dit « *serpentin de Winkler* » (Dosage pondéral).

Dans le tableau suivant les chiffres d'SO<sup>2</sup> expriment les milligrammes contenus dans 100 c. (corrigés) du mélange gazeux. On voit d'après eux que la teneur en SO<sup>2</sup> dans les deux conduits est sensiblement la même, en moyenne : environ 3 mg. par 100 c. Les chiffres d'SO<sup>2</sup> expriment les volumes 0/0 corrigés.

Voici le tableau des résultats obtenus :

Date et désignation	Provenance	I	II	III
15 juin 1898, avant midi. A	Conduite d'aspiration.	9.74 % SO <sup>2</sup> 2.9mg SO <sup>3</sup>	14.53 % SO <sup>2</sup> 4.5mg SO <sup>3</sup>	9.52 % SO <sup>2</sup> (1) 1.03mg SO <sup>3</sup>
15 juin 1898, après midi. B	Conduite de compression	7.20 % SO <sup>2</sup> 3.9mg SO <sup>3</sup>	11.92 % SO <sup>2</sup> —	13.53 % SO <sup>2</sup> (1) 2.5mg SO <sup>3</sup>
16 juin 1898, avant midi. C	Conduite d'aspiration	8.97 % SO <sup>2</sup> 3.2mg SO <sup>3</sup>	5.39 % SO <sup>2</sup> (2) 2.9mg SO <sup>3</sup>	5.78 % SO <sup>2</sup> (2) —
16 juin 1898, après midi. D	Conduite de compression	10.44 % SO <sup>2</sup> —	16.27 % SO <sup>2</sup> 5.2mg SO <sup>3</sup>	14.22 % SO <sup>2</sup> 1.5mg SO <sup>3</sup>

(1) A III et B III. Ces chiffres ont été obtenus au moyen du serpent de Winkler (V. Technische gazanalyse, 2<sup>e</sup> édition, p. 121).

(2) C II et CIII. L'entrée d'air était ici considérable.



Il est à remarquer que dans l'emploi de l'appareil de Reich, on obtient par suite de l'excès de pression dans la conduite de compression des résultats légèrement entachés d'erreur; j'ai cherché à pallier cette cause d'erreur par l'emploi d'une pince à vis sur le tuyau de caoutchouc au moyen duquel le gaz est prélevé dans le tube de plomb. Pour des dosages très exacts il faudrait recueillir soi-même les gaz dans les vases de verre appropriés et faire l'analyse sur ces prélèvements au laboratoire.

Les analyses corrigées de juin 1898 donnent comme cela était attendu, aussi bien pour l'une que pour l'autre conduite, des chiffres qui sont généralement plus voisins que les chiffres non corrigés de juillet 1896. Mais elle est d'une grande importance pratique, cette constatation que cet appareil en somme si simple permet ainsi par compression de transformer des gaz *pauvres* dans la conduite d'aspiration en gaz *plus riches* dans la conduite de compression (vis-à-vis des chiffres *non corrigés*), c'est-à-dire que les gaz dans un petit volume possèdent une plus grande teneur en  $\text{SO}_2$ , ce qui est un fait seul et unique dans la pratique.

Le même résultat serait obtenu au moyen d'autres appareils qui ne sont pas nouveaux: injecteurs de vapeur de Körting, ventilateurs, compresseurs; mais les premiers inondent inutilement les gaz de vapeur d'eau et les échauffent, ce qui est bien peu approprié à la dissolution subséquente qui doit être faite. Les ventilateurs doivent être très grands et comme tels construits en matériaux métalliques, en fer, rapidement dévorés par l'acidité du milieu, et enfin les compresseurs sont plus coûteux que la simple cuve de pression de Porak à injection d'eau, décrite, et ses réfrigérants adjoints.

Je crois, en conséquence, que l'appareil de Porak est très approprié à la compression et utilisation des gaz dilués des usines, et pour le bien montrer, je veux encore une fois rappeler mes analyses du 17 juillet 1896, effectuées à très peu d'intervalles l'une de l'autre, presque simultanément, autant dire, et qui donnèrent les résultats suivants:

	Volumes 0/0 d' $\text{SO}_2$		
Conduite d'aspiration. . . .	3,62	3,83	3,85
Conduite de compression. .	9,68	8,50	5,84

J'établirais ainsi l'emploi de l'appareil décrit, ap-

pliqué à une usine produisant du gaz acide sulfureux:

Le dispositif serait relié au four producteur de gaz par le réfrigérant G, agrandi et modifié pour la circonstance de telle sorte qu'il convienne. Les gaz refroidis, lavés et comprimés pourraient ensuite ou bien être utilisés à la préparation d'acide sulfureux liquide d'après le procédé de Hanisch et Schroder dont il a été question au début, ou bien absorbés par de la chaux vive. Dans ce dernier cas le produit obtenu renferme après un long emploi, suivant Jeusch (1)

37.7 0/0	de CaO
38.4	de $\text{SO}_2$
2.8	de $\text{SO}_3$
4.2	de $\text{CO}_2$

et peut être additionné utilement au fumier et aux engrais animaux.

Mais dans les localités possédant dans le voisinage une fabrique de cellulose au sulfite, le procédé suivant vaut la peine d'être employé: A la place des deux cuves K et L disposées successivement, on prend deux cuves placées côte à côte, avec des agitateurs mécaniques en outre, comme il a été décrit. On remplit ces deux cuves avec un lait de chaux qu'on fait aussi épais que possible et on dirige les gaz dans l'une jusqu'à ce que la plus grande partie de la chaux soit transformée en monosulfite de calcium. On dirige alors le courant dans l'autre cuve, et on laisse le monosulfite de chaux se déposer dans la première. Le liquide clair surnageant est décanté et sert à la préparation de nouveau lait de chaux. La boue de chaux et de sulfite se composant en grande partie de ce dernier corps est introduite, tout humide, dans des wagons-cylindres (si on desséchait il y aurait des pertes par oxydation), et conduite ainsi à la fabrique de cellulose. Celle-ci vide les cylindres dans ses cuves, ajoute de l'eau et injecte de l'acide sulfureux jusqu'à ce que la lessive de sulfite soit de la concentration voulue. Les calculs et le prix des boues sulfiteuses s'établissent d'après la teneur en acide sulfureux, ce corps pouvant être facilement dosé iodométriquement. Il est certain que ce produit ne saurait supporter les frais d'un long transport, mais le cas de fabrique de cellulose au sulfite à proximité des usines métallurgique n'est certainement plus une rareté aujourd'hui (2).

(1) *Fircher's Jahrsbericht*, 1889, p. 321.

(2) *Chemisches Laboratorium der K. K. Bergakademie zu Pribam*, juin 1898.



## LA FORMALDÉHYDE

### AUTOCLAVE FORMOGÈNE

Si la centralisation à outrance, qui semble la caractéristique de la fin de ce siècle, a produit de grandes choses ; si, dans un espace restreint, nous sommes parvenus à accumuler tous les trésors de l'art et de la science, il est évident que cet immense progrès n'a pu s'accomplir qu'au détriment de certaines causes.

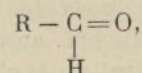
Lorsque la concentration d'un groupe d'êtres humains a lieu dans une enceinte relativement bornée, nous voyons de suite accourir les êtres organisés (*bacilles*) et les cryptogames de la moisissure (*thallophytes* ou *schyzomycètes*) ; car, il n'y a pas encore de différence bien tranchée entre ces divers représentants qui concourent à un même but : *la ruine de l'organisme dont ils ont édifié la structure*. De plus, les maladies infectieuses, dont le virus ne peut se transporter au loin, trouvent un vaste champ d'exercice et se multiplient à l'envi.

La question de la désinfection totale (capable d'anéantir à la fois les microorganismes et les champignons de la moisissure) est donc une de celles qui s'impose le plus à ceux qui sont chargés de veiller à l'hygiène et à la salubrité de nos grandes villes. Il serait inutile de chercher à faire l'histoire de toutes les méthodes qui ont été tentées, jusqu'à ce jour, pour détruire les plus cruels de nos ennemis, qui s'infiltrèrent à la fois par l'air que nous respirons et par tous nos pores ; elles sont innombrables, et le succès a toujours été absolument négatif ou très imparfait.

Le 5 mai 1892, dans sa soixante-quinzième année, s'éteignait, couvert de gloire et de lauriers, August Wilhelm von Hofmann, l'un des derniers survivants des fondateurs de la chimie moderne, qui fut toujours un ami dévoué de notre grand maître : Adolphe Würtz. Si la superstition peut avoir accès dans la science, cette date est mémorable ; car, la même année, un des plus éminents collaborateurs de la « *Revue de Chimie Industrielle* » M. A. Trillat, donnait *la vie industrielle* à un corps précieux que le grand chimiste allemand avait, le premier, isolé : je veux parler du *méthanal* que l'on appelle aussi *formol*, *aldéhyde formique*, *formaldéhyde*, *oxyde de méthylène* et, parmi les pharmaciens, *formaline*.

Ce corps, dont les propriétés sont également si curieuses et si utiles, appartient à la classe des *aldéhydes*, dont l'appellation rappelle l'origine : le nom générique est, en effet, tiré de *alcool deshydrogenatum*, mots dans lesquels on a pris seulement les lettres mises en italiques. Ce sont, par le fait, des alcools déshydrogénés que l'on obtient par l'élimination d'un certain nombre de molécules d'hydrogène.

Leur groupement fonctionnel peut être représenté par le schéma :



et la formule générale des aldéhydes, saturées d'hydrogène, devient  $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}$ .

Comme le nombre des isomères correspondants à un carbure quelconque est le même que celui des acides et des alcools primaires et que les fonctions aldéhydique et alcool primaire peuvent être respectivement transformées en fonction acide, il en résulte que ces trois fonctions exigent, pour leur établissement, une fonction carbure primaire  $\text{R} - \text{CH}^3$ , ce qui est bien le cas, pour le méthanal dont la formule est  $\text{CH}^3\text{O}$ , ou plutôt  $\text{CH}^3(\text{OH})^2$  pour l'hydrate que l'on vend seul dans le commerce à un maximum de 40 0/0 de concentration ; au delà, il y aurait polymérisation. Ce phénomène de condensation intramoléculaire est, en effet, un caractère distinctif de la classe des aldéhydes ; il peut se produire sous trois formes différentes, par :

1° Condensation simple avec union par le carbone, ou *aldotisation* ;

2° Condensation avec déshydratation, ou *crotonisation* ;

3° Condensation simple avec union par l'oxygène, ou *polymérisation*.

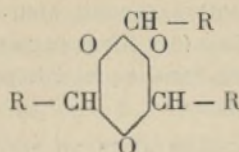
Le dernier cas est celui qui se présente le plus souvent lorsqu'il s'agit du méthanal ; car, sous l'influence de certains agents, il donne un *trimère*, c'est-à-dire un corps qui renferme trois molécules de l'aldéhyde primitive. Le méthanal ayant pour formule chimique  $\text{CH}^3\text{O}$ , son *trimère* (*triméthanal* ou *tryoxyméthylène*) deviendra donc  $(\text{CH}^3\text{O})^3$ .

J'ai dit que, dans ce cas, la condensation se faisait par l'oxygène. La preuve en est facile à établir : par la distillation seule, le triméthanal revient partiellement à l'état de méthanal. Ce fait ne pourrait s'observer si l'union avait eu lieu par le carbone ; car, elle serait indestructible. De plus, il



n'y a pas eu union par le carbone parce que, si l'on chauffait ce corps avec de l'acide iodhydrique, on obtiendrait le carbure correspondant à l'aldéhyde primitive (*méthane*).

« Dès lors, comme le fait justement remarquer M. le professeur Béhal, il ne reste plus qu'une seule formule pour exprimer la constitution de ces polymères dans lesquels la fonction aldéhydique a disparu momentanément ; en voici le schéma :



« La réunion des molécules se fait par les atomes d'oxygène. La forme hexagonale n'a rien à faire avec la constitution de la molécule : on l'a prise pour la commodité de l'exposition (A. Béhal). »

Voici comment M. le professeur Maurice Hanriot raconte la découverte du méthanal :

« On le prépare généralement par l'oxydation de l'alcool méthylique, selon le procédé indiqué par von Hofmann : on fait barboter de l'air à travers de l'esprit de bois légèrement chauffé et le mélange est dirigé dans un tube de platine assez large, rempli de fils du même métal, et chauffé sur un bec de Bunsen. Les vapeurs, qui se dégagent, sont condensées ; le liquide, qui renferme 5 0/0 de méthanal, est soumis à la distillation qui élimine la majeure partie de l'alcool méthylique. Le résidu est soumis à des congélations successives, et l'aldéhyde se concentre dans les eaux-mères qui arrivent à en renfermer 10 0/0 (M. Hanriot). »

D'après ce qui précède, on voit combien l'obtention du méthanal était pénible et coûteuse ; aussi, n'est-il resté qu'une véritable curiosité de laboratoire jusqu'à la publication du brevet français de M. Trillat, qui avait envisagé la question sous un autre point de vue.

En partant du *méthane* (gaz des marais, hydrogène protocarboné, hydrure de méthyle ou formène), qui est à la fois le plus simple des dérivés oxygénés des hydrocarbures et celui dont le poids moléculaire est le plus faible, on peut obtenir, par oxydation, de l'alcool méthylique ou *méthanol*, qu'on a pour formule chimique  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou, en notation unitaire :  $\text{CH}^1\text{O}$ .

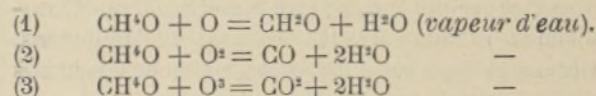
En le déshydrogénant, c'est-à-dire par élimina-

tion de deux atomes d'hydrogène, on obtient une aldéhyde saturée  $= \text{CH}^2\text{O}$  qui n'est autre que le méthanal. Mais, il faut que la quantité d'oxygène soit strictement mesurée, si l'on veut obtenir un bon rendement. En effet, le méthanal s'obtient en assez grande abondance lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène, ou d'air, dans de l'alcool méthylique maintenu à 55-60° centigrades, et qu'on fait circuler le mélange gazeux, ainsi produit, dans un tube porté vers 450-500° centigrades. Il ne se forme qu'un peu d'oxyde de carbone  $= \text{CO}$ , très peu d'acide formique  $= \text{CH}^2\text{O}^2$  et d'anhydride carbonique  $= \text{CO}^2$ .

Si, à travers des fils ou de la toile de cuivre, portés au rouge naissant, on projette un courant d'air entraînant des vapeurs d'alcool méthylique, on obtient une liqueur contenant de 30 à 40 0/0 de méthanal ; on ne peut dépasser ce maximum de concentration ; au delà, il y aurait polymérisation et transformation de l'état liquide à l'état solide.

Ce même corps se prépare en grand dans l'industrie en remplaçant le cuivre par du coke chauffé vers 600° centigrades (procédé Trillat). On l'obtient enfin, à l'état gazeux, en chauffant la paraformaldéhyde dans la vapeur d'eau surchauffée vers 130°.

Comme le méthanol peut subir plusieurs termes d'oxydation, suivant la plus ou moins grande quantité d'air admise pour la combustion, on peut aboutir aux trois réactions suivantes :



Il ne faut donc qu'une seule molécule d'oxygène pour la production du méthanal ; c'est pourquoi il est absolument nécessaire, dans les appareils industriels, que le tuyau d'amenée d'oxygène (ou d'air) puisse fournir un débit rigoureusement calculé.

Indépendamment de ces réactions qui peuvent se produire pendant l'oxydation de l'alcool méthylique, le méthanal peut être obtenu sous les trois états : gazeux, liquide ou solide. A ce sujet, voici ce que dit M. Trillat, à qui l'on doit l'étude la plus complète de ce corps :

« Le méthanal est un corps gazeux à la température ordinaire (Kékulé), incolore, doué d'une odeur extrêmement irritante. A une température d'environ - 20° centigrades, ce gaz se polymérise et donne le *diméthanal* composé de la réunion de deux molécules de méthanal. »

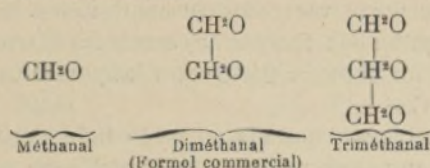
« Le *diméthanal* est un corps blanc, onctueux



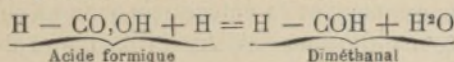
« au toucher, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est à supposer que sa solution constitue en partie le *formol* du commerce. »

« Le *triméthanal* est formé par la réunion de trois molécules de méthanal : c'est une poudre blanche dégageant une forte odeur. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. »

« En résumé, le méthanal peut se présenter sous les trois états suivants :



« Il s'ensuit de ces considérations que le diméthanal (*formol* du commerce ou *aldéhyde formique*) peut être envisagé soit comme un produit intermédiaire d'oxydation entre l'alcool et l'acide formique, soit comme un produit de dés-hydrogénation de l'acide formique :



« ce qui est rendu plus sensible par l'équation ci-dessus (A. Trillat). »

Les propriétés chimiques de ce corps sont parfaitement connues, mais il existe un grand désaccord, parmi les savants, au sujet de sa toxicité. Je dois dire ici que je considère le méthanal (aldéhyde formique) comme presque inoffensif et j'adopte entièrement l'opinion du savant professeur de chimie de la Faculté de médecine de Paris :

« L'aldéhyde formique proprement dite, ou plutôt son hydrate  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$  possède une odeur forte et piquante. Il réduit abondamment le nitrate d'argent ammoniacal en présence de la potasse caustique. Il irrite et cautérise les muqueuses. »

« C'est une substance douée d'un pouvoir antiseptique trois fois aussi grand que celui du su-

« blimé corrosif. A la dose de  $\frac{1}{12000}$ , elle rend les

« bouillons de culture inaltérables. Elle conserve

« les viandes, coagule l'albumine, se fixe sur la

« peau et la rend imputrescible. Chez le cobaye, les

« doses de 0 gr. 25 par kilogramme d'animal ne

« sont pas mortelles. Le chien et l'homme peuvent

« en ingérer, sans inconvénient, de 2 à 3 gram-

« mes. Elle est seulement légèrement purga-

« tive (Armand Gautier. *Cours de chimie organi-*

« que, page 126, édition 1896). »

Ces qualités précieuses devaient recommander le méthanal, sous l'une quelconque de ses formes, comme un excellent agent de désinfection. Le premier appareil, construit par M. Trillat, fut tout simplement une *lampe à oxydation d'alcool méthylique*. C'était en grand le dispositif qui sert à la synthèse du méthanal. On produisait, dans le local même, le gaz destiné à la désinfection. Le rendement d'un tel appareil était, on le conçoit, très faible ; aussi, les résultats furent-ils tout à fait médiocres. M. Trillat parvenait bien à stériliser un volume limité d'air (dix litres par exemple) ; mais, un simple placard, dans lequel il disposait sa lampe, n'était point stérilisé.

M. Trillat imagina alors un second dispositif, très analogue comme principe, à l'appareil qu'il avait inventé pour la fabrication industrielle du méthanal : l'alcool méthylique était pulvérisé sur la substance oxydante. Dans cet appareil, comme dans la lampe à oxydation, on fabriquait l'aldéhyde formique dans le local lui-même. Cet appareil, d'un rendement bien supérieur au précédent, donna de meilleurs résultats.

Une première expérience en grand fut faite par l'inventeur en collaboration avec le docteur Bardet : elle porta sur un local de 80 mètres cubes ; l'appareil fut disposé au centre de la salle, mis en marche, puis la salle demeura fermée pendant 48 heures. On constata ensuite la stérilisation de presque tous les germes microbiens.

Cette expérience eut une importance énorme, car elle démontra péremptoirement le pouvoir désinfectant des vapeurs de méthanal. Mais, l'appareil laissait beaucoup à désirer ; son rendement était incertain, il usait beaucoup d'alcool méthylique et exhalait des vapeurs irrespirables. Un inconvénient beaucoup plus grave que tous les autres et qui le rendait absolument inapplicable en pratique était qu'il fallait le disposer au centre du local à désinfecter. La présence d'un semblable appareil dans une pièce, qu'il fallait tenir fermée pendant 48 heures, constituait un véritable danger d'incendie.

M. Trillat, frappé de cette objection que lui fit M. Vaillard (du Val-de-Grâce), chargé par le Ministre de la Guerre d'expérimenter le procédé, abandonna la méthode qu'il avait suivie jusque là. Au lieu de fabriquer le gaz désinfectant dans le local à désinfecter, il chercha à se servir de la solution que l'on trouve dans le commerce. C'est ainsi

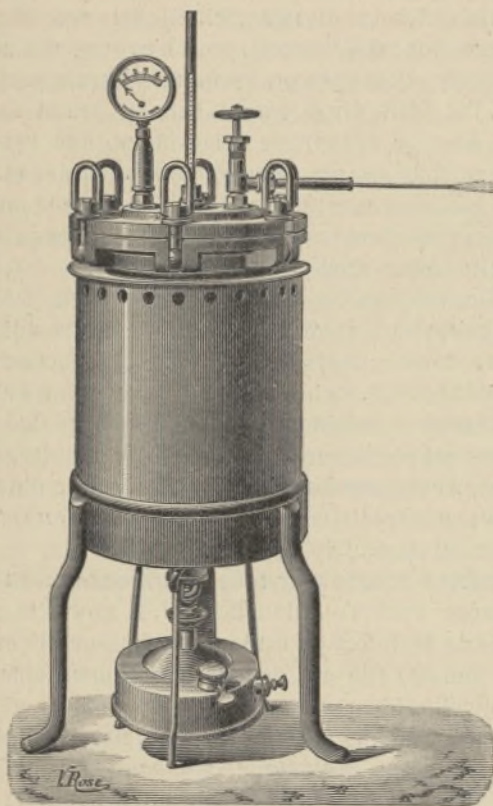


qu'il arriva à établir son procédé définitif qui consiste dans l'emploi de l'autoclave formogène.

Là encore, il y avait de terribles difficultés à vaincre. On pourrait peut être s'imaginer qu'il suffit de chauffer du méthanal pour en obtenir des vapeurs. Il n'en est rien : si l'on chauffe du méthanal liquide dans une capsule, une très petite quantité de vapeurs se dégage; le liquide s'épaissit tout à coup et finit par se solidifier; dès lors, tout dégagement gazeux cesse.

Il fallait empêcher ce fait de se produire; M. Trillat y parvint en ajoutant à la solution liquide de méthanal du commerce un peu de chlorure de calcium. Il a donné au mélange de ces deux corps le nom de *formochlorol* et c'est avec quoi il remplit son autoclave.

Voici comment le docteur C. Nicolle décrit la manière de se servir de l'autoclave formogène auquel on a donné une forme très élégante, ainsi que le montre la figure d'ensemble ci-dessous.

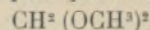


L'autoclave formogène est assez semblable comme forme aux autoclaves employés dans les laboratoires pour la stérilisation des milieux de

culture; il s'en distingue par sa hauteur plus grande et aussi parce qu'il est entièrement en cuivre. Cet autoclave est garni intérieurement d'un revêtement d'argent pour éviter le contact du méthanal avec le cuivre, ce dernier étant attaqué très énergiquement par ce corps; il demande à être construit d'une façon tout à fait spéciale, de manière à éviter toute fuite de vapeurs. Ces vapeurs sont tellement irritantes que, s'il s'en produisait le plus léger dégagement au dehors, la manœuvre de l'appareil deviendrait presque impossible.

La contenance de l'appareil est de 3 à 4 litres; il porte un tube de dégagement métallique, assez long, d'un diamètre de 1 millimètre environ.

Pour faire fonctionner l'appareil, on le remplit aux deux tiers de méthanal liquide, dans lequel on ajoute 150 grammes par litre de chlorure de calcium. Le liquide ne peut renfermer plus de 1 0/0 d'alcool méthylique, sans quoi l'on verrait se former un corps sans propriétés antiseptiques notables, le *méthylal*, qui a pour formule chimique :



Le couvercle est mis et les écrous solidement ajustés. On allume la lampe à pétrole (ou la couronne de gaz) qui se trouve à la partie inférieure. L'appareil est maintenu fermé jusqu'à ce que la tension des vapeurs atteigne 3 atmosphères. Lorsque cette pression est atteinte, le tube de dégagement est introduit à travers le trou de la serrure dans l'appartement à désinfecter.

L'appareil fonctionne donc en dehors de la pièce à désinfecter. Au préalable, il suffit de prendre la précaution de bien boucher toutes les ouvertures de la pièce, de baisser le tablier des cheminées et de coller des bandes de papier sur les portes, dans le cas où elles fermentaient mal.

S'il y a plusieurs pièces à désinfecter, on a soin de laisser ouvertes les portes de communication de ces pièces; de même, on ouvrira les portes des armoires, les tiroirs de tables, etc.

Au lieu d'une pièce ou d'une série de pièces, on peut tout aussi bien désinfecter une maison toute entière. Si la maison est très grande, on en sera quitte pour employer un autoclave d'une contenance plus grande. Dans ce cas, l'appareil sera placé en dehors de la maison, devant la porte d'entrée qui sera fermée, et le tube de dégagement sera simplement introduit par le trou de la serrure. Il est vraiment impossible de trouver un procédé de désinfection moins gênant, puisqu'il n'est point



nécessaire, pour qu'il fonctionne, que les employés du service de désinfection pénètrent chez vous.

Dès que le tube de dégagement a été ouvert, les vapeurs commencent à se répandre dans les locaux à désinfecter. Ces vapeurs sont sèches; il est facile de s'en rendre compte en mettant la main devant le tube de dégagement.

L'opération, pour un local de 100 mètres cubes demande 1 heure environ et nécessite une dépense d'à peu près 300 grammes de formochlorol. Lorsqu'elle est terminée, le tube de dégagement est retiré et le trou de la serrure bouché. Les expériences faites, à Rouen, en 1896, ont démontré que, dès que l'appareil a cessé de fonctionner, ou peu de temps après (1 heure), la stérilisation est complète et l'appartement peut être ouvert.

Pour ouvrir cet appartement, quelques précautions sont nécessaires; l'atmosphère, au moment où on y pénètre pour la première fois, est surchargée de vapeurs de méthanal. Ces vapeurs sont extrêmement irritantes pour les poumons et la conjonctive; elles provoquent, de plus, une salivation extraordinairement abondante. On doit donc avec un mouchoir devant la bouche et le nez, sans respirer, aller rapidement ouvrir les fenêtres et sortir. Lorsque les fenêtres sont ouvertes, pendant 10 minutes, l'air est devenu respirable et l'on peut, sans inconvénients, séjourner dans la pièce.

L'odeur du méthanal persiste pendant un temps variable. Si les vapeurs sont restées au contact toute la journée, il faut bien autant de temps pour qu'elles disparaissent; si la pièce a été ouverte, une heure après l'arrêt de l'appareil, le soir même, on ne les perçoit plus guère et l'on pourrait coucher dans la pièce (Docteur C. Nicolle).

Avant l'apparition de l'autoclave formogène, le Conseil central d'hygiène préconisait trois procédés de désinfection: le sublimé et le soufre pour les locaux, l'étuve pour les autres objets.

*Le sublimé corrosif* (bichlorure de mercure) est éminemment toxique et son action sur les bacilles est à peu près illusoire; voici ce qu'écrivait, à ce sujet, le professeur Vallin, membre de l'académie de médecine et du Conseil d'hygiène de la Seine.

« Enfin, nous avons dit que, si la solution simple de sublimé au  $\frac{1}{4000}$  coagule la périphérie des crachats et leur laisse leur virulence aux parties centrales, il en n'est pas de même, etc... etc... (*Revue d'hygiène*) ».

Quant à la solution de sublimé au 2 p. 1000, elle

est extrêmement dangereuse et ne saurait atteindre, plus que la précédente, les microbes des poussières et de l'air.

Le soufre n'a pas d'action plus efficace, même lorsqu'on l'emploie sous forme d'acide sulfureux.

« La désinfection par l'acide sulfureux ne doit être considérée que comme un pis-aller; elle ne parvient pas à désinfecter les étoffes, les tentures, les objets mobiliers, etc... etc... Nous en indiquons néanmoins l'emploi puisqu'il vaut mieux certainement la pratiquer que de ne rien faire, lorsqu'on n'a pas d'autre procédé à sa disposition (Docteur Proust. — *Conférences*, page 128).

On pourrait encore ajouter à ceci que les produits sulfureux attaquent et font virer la plupart des couleurs; mais, nous croyons, à ce sujet, tous commentaires superflus.

Reste l'étuve à vapeur qui est bien difficile à manier: « Certainement, dit le docteur F. Sedan, elle peut servir théoriquement à stériliser la literie; elle l'abîme, il est vrai, et, par les altérations qu'elle fait subir au matériel, elle fait redouter la désinfection; mais de cela, nous n'avons pas à nous inquiéter. Toutefois et, après mes essais personnels, j'ai écrit, dit et répété, cela au grand scandale de mon entourage scientifique, que l'étuve était infidèle, extrêmement difficile à manier et, en tous cas, absolument incapable de rendre le moindre service dans les établissements ou les petites localités où on s'est plu à les multiplier. »

« Or, voici que le dernier numéro de la *Revue d'hygiène* nous apporte, sous la signature autorisée du docteur Martin, chef de la désinfection de la ville de Paris, un beau travail, qui démontre avec une rigueur scientifique tout à fait remarquable que l'étuve est réellement très difficile à conduire, que l'on ne peut faire fonds sur les résultats à obtenir qu'avec des spécialistes très surveillés (*Revue d'hygiène*, du 20 août 1898, pages 680-697).

De l'avis unanime de tous les grands savants et docteurs, dont l'opinion fait loi, la nouvelle méthode de désinfection est la plus rationnelle et la plus simple; elle est, de plus, absolument efficace puisqu'elle n'épargne aucun des germes pathogènes les plus répandus (*bacille tuberculeux, diphtérique, typhique, cholérique, charbonneux*, etc.).

Je voudrais bien ici pouvoir citer l'opinion de tous les éminents praticiens et médecins qui ont écrit sur ce remarquable appareil; malheureusement, je ne le puis, car l'espace me manque. Toutefois, je me contenterai de donner le résumé des



conclusions du docteur Funck, agrégé-chef du laboratoire de bactériologie de l'Université et directeur de l'Institut sérothérapique, ainsi que celui du docteur Henri Meunier, chef du laboratoire à l'hospice des enfants assistés.

« Il résulte de nos expériences, dit le docteur Funck que : la stérilisation des locaux par les vapeurs de méthanal, dégagées par l'autoclave formogène Trillat, est un procédé de désinfection rigoureux.

« Les microbes pathogènes les plus résistants sont tués après un contact prolongé pendant une heure (1 litre de liquide pour 100 mètres cubes). L'autoclave formogène offre sur les autres méthodes de désinfection au méthanal les avantages suivants : 1<sup>o</sup> destruction régulières des microbes pathogènes résistants ; 2<sup>o</sup> rapidité très grande de la désinfection (1 heure) ; 3<sup>o</sup> polymérisation des vapeurs absolument empêchée ; 4<sup>o</sup> aucun danger d'incendie, l'appareil fonctionnant en dehors des appartements ; 5<sup>o</sup> aucune altération des objets soumis à l'action du gaz ; 6<sup>o</sup> économie très réelle des produits nécessaires à la désinfection (Docteur Funck. — *Sur la valeur bactériologique de la désinfection par l'autoclave formogène Trillat*). »

« En résumé, dit le docteur Henri Meunier, toutes nos expériences, au point de vue de la stérilisation bactériologique des tissus et surfaces, secs ou humides, ont abouti à des *résultats positifs*, absolument comparables à ceux obtenus par MM. Nicolle, Vaillard, Lemoine, Roux, Bosc, etc... Les diverses espèces microbiennes choisies et, en particulier, les espèces pathogènes communément rencontrées dans les maladies infectieuses de l'enfance, telles que bacille diphtérique, streptocoque, colibacille, staphylocoque et pneumocoque ont été infailliblement tués par la formalisation ; le résultat a été le même, quel qu'ait été le mode d'exposition de l'agent infectieux, qu'il imprégnât des objets mobiliers, des linges, des lainages, le sol, etc... »

De semblables attestations, choisies entre tant d'autres, ont un tel poids qu'il serait puéril de les discuter ; nous devons nous féliciter d'avoir aujourd'hui, à notre disposition, un moyen aussi prompt et aussi sûr de faire disparaître nos ennemis microscopiques, beaucoup plus dangereux que les guerres les plus sanglantes, puisqu'ils sont le foyer de l'infection et de la pourriture.

Il n'y aura plus à craindre désormais ces terribles épidémies qui se ruèrent de préférence sur les agglomérations d'êtres humains ou d'animaux condensés dans des espaces relativement restreints ; le remède est simple, son emploi est facile. On sait que le mal peut être rapidement conjuré.

Si les élèves de l'Institut de la rue Dutot ont eu l'honneur de découvrir tous ces microbes dont on ignorait auparavant le mode d'existence et les fonctions, il ne me semble pas moins utile d'avoir trouvé le moyen de les faire disparaître radicalement, ceux du moins qui menacent et compromettent l'évolution normale de la vie. Mais, que de travaux ne faut-il pas avant d'arriver à un résultat pratique ?

Ainsi, von Hofmann découvrit et isola le méthanal, mais il est bien probable qu'il mourut sans se douter de l'avenir qui était réservé à ce corps ; en réalité, c'est M. Trillat qui lui a donné la *vie industrielle*, en indiquant le moyen de l'obtenir en grand et à bas prix, et en étudiant les applications que l'on pouvait en faire.

Mais, sans les hautes aptitudes commerciales de M. François Cartier, qui a compris le parti que l'on pouvait tirer de l'exploitation des *autoclaves formogènes*, ces appareils ne pouvaient être lancés avec succès. Fonder la « *Société française de désinfection* » était une lourde tâche et c'est à lui qu'en revient tout l'honneur.

L. DE LA ROQUE.





## TABLE ALPHABÉTIQUE

- Accumulateurs.** — Accumulateurs en cuivre et zinc, 321.
- Acétamide.** — Production de dérivés de l'acétamide, 325.
- Acétylène.** — Noir d'acétylène, 95. — Fabrication du gaz acétylène, 121. — Appareil à gaz acétylène, 122. — Générateur de gaz acétylène, 159-160. — Action de l'acétylène sur les divers sels de cuivre, 184. — Lampe à acétylène, 189. — Un concurrent de l'acétylène, 214. — Composés d'acétylène et d'éthylène, 237.
- Acétylisoeugenol.** — Sa fabrication, 236.
- Acides.** — Fabrication de l'acide lactique et ses applications, 8. — Préparation de l'acide paradinitro-dibensyldisulfonique, 29, 188. — Préparation de l'acide chlorhydrique, 146. — Acide phtalaldéhydique, 123. — Fabrication de l'acide oxalique, 123. — Oxydation de l'acide paranitrotoluènesulfonique, 124. — Acide meta-oxybenzaldehyde ortho-sulfonique, 126. — Concentration des acides, 137. — Emploi de l'acide fluorhydrique pour le traitement des borates, 182. — Acide salicylacétique, 183. — Extraction de l'acide acétique, 189. — Acides dinitro et diamido-phenyl-naphtylamine sulfonique, 190. — Concentration de l'acide sulfurique, 196. — Fabrication d'acide acétique, 215. — Purification de l'acide acétique, 215. — Préparation de l'acide cyanhydrique, 235. — Fabrication d'acide sulfurique anhydre, 259. — L'acide persulfurique et les persulfates, 272. — Dosage précis de l'acide carbonique par Armand Gautier, 289. — Préparation de l'acide o-toluènesulfonique, 294. — Condensation de l'acide salicylique et de l'acide gallique, 295. — Fabrication de l'acide acétique et du vinaigre, 337. — Production d'acide oxyanthraquinonesulfonique, 326. — Utilisation des gaz résiduels renfermant de l'acide sulfureux, 345.
- Acier.** — Etat chimique dans les aciers et fontes des éléments autres que le carbone, 57. — Laine d'acier, 88. — Dosage du phosphore dans l'acier, 135. — Trempe électrique de l'acier, 150.
- Albumose.** — Procédé pour la production d'albumoses, 324.
- Alcaloïdes.** — Extraction des alcaloïdes, 236.
- Alcool.** — Les fours à coke, source d'alcool, 118. — Fabrication de l'alcool éthylique, 125. — Dosage de l'alcool méthylique dans l'alcool éthylique, 217. — Production des alcools éthylique et vinylique, 238.
- Aldéhyde.** — Fabrication d'aldéhydes aromatiques, 27, 60. — Traitement des vins par les aldéhydes vinyliques, 63. — Action du sodium sur l'aldéhyde, 182.
- Alliages.** — Alliage ressemblant à l'or, 89. — Alliage d'aluminium et de zinc dit « Alzinc », 212. — Etude sur les alliages blancs dits « Antifriction », 242. — Alliages de l'aluminium avec le manganèse, 292.
- Allumettes.** — Allumettes de sûreté sans soufre, 212.
- Aluminium.** — Action de l'acide azotique sur l'aluminium, 56. — Aluminium pour la réduction des sels de platine, 56. — Sur l'aluminium, 57. — Argenture, dorure, cuivrage et nickelage de l'aluminium, 149. — Fusion de l'aluminium, 183. — Chlorure d'aluminium, 184. — Les réfrigérants en aluminium, 257.
- Alun.** — Fabrication de l'oxyde ou hydrate d'alumine au moyen des minerais d'alun, 260. — Obtention de l'alun par un traitement des lignites, 262.
- Alzinc.** — Alliage d'aluminium et de zinc, 212.
- Amiante.** — Objets en amiante moulée, 246. — Amiante comme substitut du cuir, 257. — Cuir d'asbeste, 27.
- Amidon.** — Amidon solubilisé par le peroxyde de sodium, 119. — Action de l'anhydride sulfureux sur l'amidon, 150. — Combinaison d'amidon et de formaldéhyde, 294.
- Ammoniaque.** — Fabrication des sels ammoniacaux, 63.
- Analyse.** — Analyse de la viande de cheval, 185. — Analyse des boues précipitées au cours de l'affinage du cuivre, 276. — Analyse des huiles, 334.
- Anis.** — Falsification d'essence d'anis, 119.
- Antidotes.** — Les nitrites antidotes de la digitale, 90.
- Antiseptiques.** — Production d'antiseptiques préservatifs et désinfectants, 28. — Préparation du tétraiodoéthyl-



- lène ou diiodoforme, 54. — Nouveau produit antiseptique, 190.
- Argentaurum.** — L'argentaurum, 106.
- Argon.** — Sa présence dans les gaz combustibles, 321.
- Art militaire.** — Applications de la chimie à l'art militaire, 133, 166, 200, 255.
- Asphalte.** — Asphalte et bitume métalliques coulés imperméables, 61. — Asphalte artificiel dit : technolithe, 263.
- Autoclave formogène,** 350.
- Azote.** — Combinaisons azotées, 89. — Dosage de l'azote, 148. — Azotures et azote atmosphérique, 274.
- Azotite.** — Emploi des pyrites dans la préparation des azotites, 89. — Réduction des azotates en azotites, 117. — Transformation des azotites en cyanures, 257.
- Bactéries** (Production de force par les), 336.
- Baryte.** — Fabrication de la baryte caustique, 234.
- Baryum.** — Sulfoeyanure de baryum, 185.
- Bateaux.** — Bateaux en métal delta, 293.
- Béton.** — Murs de quais en béton armé, 293.
- Beurre.** — Les beurres boriqués, 244. — Refroidissement du beurre artificiel, 260.
- Bichromates.** — Fabrication électrolytique de bichromates alcalins, 237.
- Bitume.** — Bitumes et asphaltes métalliques coulés imperméables, 61.
- Blanc de plomb.** — Sa fabrication, 215.
- Blanchiment.** — Blanchiment électrolytique au chlore, 120. — Blanchiment par les corps suroxygénés, 131, 197. — Procédé Gomess, 155. — Blanchiment du coton, 181.
- Bois.** — Le bois en Espagne, 56. — Dessiccation des bois, 92. — Conservation des bois créosotés, 94. — Oxydation, décoction et extrait de bois de Campêche, 191. — Imperméabilisation du bois, 257. — Procédé pour rendre le bois indestructible et ininflammable, 263. — Conservation des bois par le formol, 227.
- Boissons.** — Amélioration des boissons alcooliques, 92.
- Bouteilles.** — Bouteilles inviolables, 323. — Bouchage hermétique et durable des bouteilles, 325. — Système de bouchage rendant la bouteille irremplissable, 327.
- Bronze.** — Fabrication des bronzes phosphoreux, 306.
- Café.** — Pertes en caféine et en matières grasses dans la torréfaction du café, 183.
- Calcidum.** — Le calcidum, 286.
- Camphre.** — Préparation des dérivés sulfonés du camphre, 65. — Extension de l'industrie du camphre, 152. — Raffinage du camphre, 296.
- Caoutchouc.** — Fabrication des tuyaux en caoutchouc, 29. — Fabrication du caoutchouc artificiel, 91. — Le « durit », 150. — Devulcanisation du caoutchouc, 158.
- Carbonate.** — Carbonate de menthol, 155. — Carbonate de chaux amorphe, 158.
- Carbone.** — Moyen de constater l'oxyde de carbone dans l'air confiné, 33. — Acide carbonique dans l'air de Sheffield, 56. — Production industrielle de gaz carbonique, 62. — L'oxyde de carbone dans la décomposition des formiates, 213.
- Carbures.** — Carbure de silicium dans le carbure de calcium, 118. — Carbure de calcium pour la préparation de l'alcool, 150. — Conservation des carbures, 157. — Four pour fabriquer le carbure de calcium, 160. — Industrie du carbure de calcium en Allemagne, 184. — Fabrication du carbure de calcium, 235.
- Celluloïd.** — Fabrication du celluloïd, 299. — Fabrication d'un nouveau genre de celluloïd, 323.
- Cellulose.** — Un dissolvant de la cellulose, 88. — Méthode de traitement de la cellulose, 322.
- Céruse.** — Fabrication de la céruse, 180. — 77-
- Chélidonine.** — Nouveau produit, 212.
- Cheveux.** — Combinaison du brome et de l'iode dans les cheveux, 89.
- Chlorates.** — Fabrication des chlorates, 187.
- Chlore.** — Préparation du chlore par l'acide azotique, 151. — Industrie du chlore, 212.
- Chlorure.** — Chlorures décolorants, 45. — Production de chlorure de zinc, 93. — Préparation du chlorure d'azote, 152. — Chlorure d'aluminium, 184. — Chlorure d'azote au point de vue explosif, 185.
- Ciment.** — Méthode d'essai des ciments, 153. — Ciment résistant à la chaleur et aux acides, 184. — La chaux libre dans les ciments, 211. — La prise des ciments mesurée, 211. — Pourquoi essayer les ciments à la traction et non à la compression, 214. — Ciment métallique, 291.
- Codéine.** — Préparation de la codéine au nitrosométhylurétane, 119.
- Colles.** — Pâte colle hydrofuge et imperméable dite « Calfatine », 94. — Enduit pâte-colle imperméable, 262.
- Collodion.** — Ses applications et ses dérivés, 137.
- Composés.** — Composés ayant l'odeur de la violette, 31. — Composés antimoniques de l'anisol et du phénétol, 89. — Composés explosifs, 191. — Composés d'acétylène et d'éthylène, 237. — Composés dénommés : « Or chimique », 261.
- Compositions.** — Composition imperméable, 55. — Composition pour masse isolante, 55. — Composition d'une substance inattaquable aux intempéries et incombustible, 61.
- Congrès chimiques.** — Congrès de Chimie de Vienne, 138, 277, 303, 345.
- Corindon.** — Corindon artificiel, 187.
- Corps gras.** — Traitement des Tourteaux par le sulfure de carbone, 265.



- Coton.** — Le coton mercérisé comme succédané de la soie, 183.
- Couleurs.** — Broyage et préparation des couleurs, 76, 99. — Fabrication des couleurs à l'épreuve des influences atmosphériques, 126.
- Cuirs.** — Cuir d'Asbeste, 27. — Peau d'agneau et de cheveau veloutées, 30. — Cuir artificiel, 54. — Tannage par l'aldéhyde formique, 61. — Nouvelle matière tannante, 87. — Tannage au naphthalène, 183. — Conférence des chimistes de l'industrie du cuir, 229.
- Cuivre.** — Fabrication de l'ammoniaque de cuivre, 30. — Fabrication du sulfate de cuivre, 122. — Dosage volumétrique du cuivre, 153.
- Cuivro-Manganèse.** — Cuivro-manganèse par voie humide, 118.
- Cyanogène.** — Récupération du Cyanogène dans les hauts-fourneaux, 152.
- Cyanure.** — Cyanure de potassium et de zinc ; leur action dissolvante sur l'or, 118. — Appareil pour récupérer les cyanures dans la fabrication du gaz, 124. — Cyanure de méthyle, 126. — Commerce du cyanure de potassium, 148.
- Cyclohexanehexol.** — Le Cyclohexanehexol, 67.
- Diamant.** — Diamant artificiel, 117.
- Distillerie.** — Des fermentations secondaires en distillerie, 16, 43. — Emploi des moisissures en distillerie, 329.
- Dosage.** — Dosage d'un mélange de molybdène et de tungstène, 118.
- (1) Eaux.** — Purification des eaux, 90, 193.
- Electrolyse.** — Procédés électrolytiques employés à la production des produits chimiques, 11, 37, 69. — Fabrication d'oxydure par l'électrolyse, 59. — Récupération électrolytique de la strontiane, 89. — Préparation électrolytique du Thallium, 90. — Electrometallurgie de l'or et de l'argent, 118. — Procédé électrolytique pour extraire les métaux, 120. — Electrolyse des sels de zinc en fusion, 151. — Electrolyse du zinc, 212. — Réduction électrolytique de nitrobenzol, 324.
- Emeri.** — Emeri artificiel, 296.
- Encres.** — Encre communicative sans presse et sans mouillage, 31.
- Engrais.** — Engrais pour fleurs, 290.
- Essences.** — Procédé de séparation du géranol et du citronellol, 127. — Essai de l'essence de rose, 184.
- Etain.** — Récupération de l'étain de ses résidus, 216.
- Explosifs.** — Matière explosible dite « Oxiliquit », 31. — Stabilité chimique des explosifs nitrés, 36. — Composition explosive, 55. — Perfectionnements à la fabrication des explosifs, 62. — Poudre sans fumée, 95. — Poudre à canon, 95. — Amorce détonantes à l'azotate de diazobenzol, 97. — Explosifs à l'oxygène liquide, 153. — Explosif à l'oxalate d'urée, 165. — Chlorure d'azote au point de vue explosif, 185. — Composés explosifs, 191. — Explosifs au nitrite, 233. — Poudre sans fumée dite « Unionite », 236. — La Minolite, 238. — Perfectionnements apportés aux explosifs, 261. — Revue des progrès dans l'industrie des explosifs, 267, 319, 343. — Fabrication des matières explosives, 325. — Poudre chloratée dite « Pyrodialite », 327.
- Fer.** — Protection du fer contre la rouille, 287.
- Fermentation.** — La fermentation sans levure, 65, 129, 204, 250.
- Ferro-manganèse.** — Ferro-manganèse par voie humide, 118.
- Feu d'artifice.** — Feu d'artifice inoffensif, 60.
- Fluorures.** — Préparation de fluorures, 232.
- Fontes.** — Etat chimique dans les fontes et aciers des éléments autres que le carbone, 57. — Moulage de la fonte dans le vide, 258. — La fonte malléable, 287.
- Formol.** — Antiseptiques à base d'aldéhyde formique, 28. — Tannage par l'aldéhyde formique, 61. — Aldéhyde formique contenant de l'iode, 159. — Production du gaz formaldéhyde, 123. — Formaldéhyde, autoclave formogène, 350.
- Four.** — Four pour le traitement des métaux, 157.
- Fours à coke.** — Produits secondaires des fours à coke, 153.
- Fumier.** — Pertes d'ammoniaque dans la fabrication du fumier de ferme, 288.
- Galvanoplastie.** — Dosage de l'argent dans les solutions galvanoplastiques, 116.
- Gaz.** — Production du gaz formaldéhyde, 123. — Fabrication du gaz acide carbonique, 238. — Procédé et appareil pour la préparation du gaz, 296. — Présence de l'argon dans les gaz combustibles et dans une source d'eau bouillante, 321.
- Globuline.** — Préparation de la globuline végétale, 26.
- Glu.** — Glu à la caséine, 118.
- Glycérine.** — Purification de la glycérine, 124. — Récupération de la glycérine des eaux résiduaires, 294.
- Goudron.** — Le goudron de bois, 87.
- Graisses.** — Détermination du sel dans les graisses, 210.
- Graphite.** — Graphite par l'oxydation de l'acétylène, 56. — Fabrication du graphite, 94.
- Guajacol.** — Guajacol artificiel, 119.
- Hétéoayanthine.** — Fabrication de l'hétéoayanthine, 92.
- Halogènes.** — Dosage des halogènes dans les substances organiques, 90.
- Huiles.** — Réaction de l'huile de coton, 34. Huiles minérales iodées, 57. — Fabrication de l'huile d'acétone, 112. — Désulfuration des huiles minérales, 159. — Huile d'élaéococca, 161. — Dosage de l'huile d'arachide, 162. — Décoloration de l'huile de coton, 183. — Appareil pour le traitement des huiles et graisses, 295. — Analyse des huiles, 334.

(1) Eau oxygénée 15/197



- Hydrocarbures.** — Rendement d'hydrocarbures aromatiques, 27.
- Hydrogène.** — Liquéfaction de l'hydrogène, 179. — Fabrication d'hydrogène et de sulfate ferreux, 295.
- Hygiène.** — Hygiène des industries chimiques, 282, 312.
- Imperméabilisation.** — Imperméabilisation des tissus, 291. — Produit imperméabilisable dit oxydifuge, 95.
- Industrie.** — L'industrie allemande au Japon, 56. — L'industrie minière et métallurgique en Amérique, 213. — Industrie minière en Cornouailles, 232. — Industrie du fer en Allemagne, 257.
- Iode.** — Extraction industrielle de l'iode, 86. — Extraction de l'iode des algues, 152. — Dosage des iodures, 213.
- Isolant.** — Composition pour masses isolantes, 55.
- Ivoire.** — Fabrication de l'ivoire artificiel, 238.
- Lactoforme.** — Nouveau produit, 126.
- Lait.** — Lait condensé à la glycérine, 54. — Lait alcoolique, 117.
- Laiton.** — Le laiton contient du plomb, 54. — Soudure du laiton, 212.
- Lampes.** — Lampe à acétylène, 189. — Lampe à hydrocarbure liquide, 190.
- Législation industrielle.** 78.
- Levures.** — Bibliographie des levures japonaises et chinoises, 333.
- Liquides.** — Epuration et décoloration des liquides, 91. — Appareil pour séparer les produits solides des liquides, 121. — Conservation des liquides fermentescibles, 127.
- Lubrifiants.** — Etude sur les lubrifiants, 220.
- Lumière.** — Influence de la lumière sur les produits pharmaceutiques, 34.
- Manchons.** — Manchons à incandescence, 216.
- Matières colorantes.** — Matières colorantes polyazoïques teignant directement le coton, 59. — Matière colorante de la cochenille, 149. — Matières colorantes du groupe du stilbène, 188. — Matière colorante dérivée de l'antraniline, 216. — Matière colorante dérivée de la chrysozine, 216. — Nouvelle couleur diazoïque, 216. — Amine dérivée de la purine.
- Mercerisage.** — Appareil pour le mercerisage, 296.
- Mercure.** — Ce que c'est que le mercure, 211. — Dégagement de gaz dans une mine à mercure, 215.
- Métallurgie.** — Emploi des rognures de fer blanc dans la métallurgie du plomb, 184. — Métallurgie du nickel, 210. — Dosage rapide des principaux éléments des produits sidérurgiques, 306.
- Métaux.** — Brunissage des métaux, 212. — Fatigue des métaux, 233.
- Meules.** — Pierre artificielle pour meules, 232. — Fabrication de meules en pierres artificielles, 263.
- Minerais.** — Traitement des minerais d'étain et d'antimoine, 53. — Traitement des minerais de zinc, 56. — Extraction de l'antimoine des minerais d'or, 58. — Traitement des minerais métalliques et de leurs produits, 120. — Procédé pour extraire électrolyquement les métaux, 120. — Traitement des minerais pyriteux, 154. — Réduction et séparation des minerais, 157. — Les gisements de fer de Terre-Neuve, 214. — Préparation des minerais de zinc, 215. — Grillage des minerais aurifères, 233.
- Miroirs.** — Industrie des miroirs argentés, 5.
- Monazite.** — Enrichissement des monazites, 214.
- Naphtalène.** — Transformation du naphtalène en acide phthalique, 212.
- Nickel.** — Raffinage du nickel, 55. — Influence des acides sur le nickel, 311.
- Noir.** — Noir pour sabots, 88. — Noir d'acétylène, 95.
- Oeufs.** — Conservation des oeufs, 155.
- Opium.** — Alcaloïdes de l'opium, 232.
- Or.** — Boues aurifères traitées au cyanure, 55. — Alliage ressemblant à l'or, 89. — Procédé Cowper-Coles pour l'extraction de l'or, 117. — Traitement Beam des pyrites aurifères, 117. — Action dissolvante du cyanure de potassium et de zinc sur l'or, 118. — Electrometallurgie de l'or, 118. — Traitement des minerais d'or au permanganate, 151. — Traitement des minerais aurifères, 154. — Action du perchlorure de fer sur l'or, 184. — Or chimique, 261.
- Ordures.** — Utilisation des ordures ménagères, 286.
- Outils.** — Produit servant à tremper tous les outils tranchants, 263.
- Oxyde de carbone.** — L'oxygène dans les empoisonnements à l'oxyde de carbone, 119.
- Oxydation.** — Oxydation et réduction par le peroxyde de sodium, 214. — Oxydation de la cinchonine, 232.
- Oxydules.** — Fabrication d'oxydules par l'électrolyse, 59.
- Ozone.** — Ozoniseur industriel de E. Andreoli, 26. — Solutions concentrées d'ozone, 124. — Appareil pour la production de l'ozone, 149. L'ozone, sa production, ses applications, 224. — Les emplois de l'ozone, 287.
- Papier.** — Sa fabrication en Amérique, 169.
- Paramidophénol.** — Sa préparation, 234.
- Parfums.** — Leur fabrication, 212.
- Pâtisserie.** — Le phosphate acide d'ammoniaque en pâtisserie, 117.
- Pavage.** — Pavage au liège et à la résine, 117.
- Peinture.** — Emploi des lignites en peinture, 88. — Emploi de l'oxyde de cérium dans la peinture du fer, 119. — Peinture des constructions métalliques, 232.
- Pétrole.** — Solidification et liquéfaction du pétrole, 62. — Raffinage des pétroles, 94. — Le pétrole aux Indes hollandaises, 119.
- Phénol.** — Production du phénol en poudre, 93.
- Phloroglucine.** — Sa fabrication, 191.

ou, Noir d'aniline 142



- Phosphore.** — La recherche du phosphore, 258. — Fabrication du phosphore, 259.
- Phosphure.** — Phosphure de cuivre par voie humide, 117.
- Photographie.** — La photographie des couleurs, 115. — Révélateur photographique « Le Métol », 213.
- Platine.** — Industrie du platine, 185.
- Plomb.** — Plombs aurifères et argentifères, 232.
- Pommes de terre.** — Matières albuminoïdes des pommes de terre, 182.
- Produits chimiques.** — Nouveau produit dit : « Sulfooléonate », 93. — Produit d'imperméabilisation dit « oxydifuge », 95. — Produit dénommé « lactoforme », 126. — La chéridonine, 242. — Fabrication d'acétylisocugenol, 236. — Matière ininflammable à base de cellulose dite : « Cellulignifuge », 236. — Fabrication des xanthines alcoylées en partant des acides uriques, 261. — La xanthine et ses dérivés dans le jus de betterave, 290. — Fabrication d'acétosulfanilates, 294. — Fabrication de produits organiques de prix des plantes marines, 326.
- Purine.** — Fabrication des amines dérivées de la purine, 28.
- Pyroxyline.** — Procédé de fabrication, 158.
- Saccharine.** — Préparation de la sulfimide benzoïque, 28.
- Sang.** — Traitement du sang à l'usage de l'industrie et des arts, 30.
- Savon.** — Fabrication à froid des savons d'œuf, 60. — Savons de résine, 199.
- Scories.** — Les scories basiques, 72.
- Sels.** — Fabrication de sels insolubles, 58. — Fabrication des sels ammoniacaux, 63. — Sels minéraux dans les organes humains, 90. — Toxicité des sels de zinc, 148. — Sels diazoïques stables, 187.
- Silicates.** — Fabrication de silicates alcalins, 323.
- Silicium.** — Fabrication du silicium amorphe.
- Sociétés.** — Comptes rendus des Sociétés Scientifiques étrangères, 80, 208.
- Soie.** — Soie artificielle Langhan, 91. — Apprêt des tissus de soie, 291.
- Solubilité.** — Loi de solubilité, 154.
- Soude.** — Présence du fer dans la soude, 58.
- Soufre.** — Transformation de l'hydrogène sulfuré en soufre, 90.
- Strontiane.** — Récupération électrolytique de la strontiane, 89.
- Sucre.** — Dosage des sucres au permanganate, 90. — Nitration des sucres, 155.
- Sulfate.** — Sulfate de chaux, 158. — Réduction du sulfate de zinc, 182. — Production du sulfate d'ammoniaque dans la fabrication du gaz, 293.
- Sulfooléonate.** — Nouveau produit, 93.
- Sumac.** — Examen du sumac, 118.
- Tanin.** — Le tanin est un mélange de divers corps, 89. — Produit dérivant du tanin, 322.
- Tannage.** — Nouvelle matière tannante, 87. — Tannage au naphtalène, 183. — Procédé de tannage par l'aldéhyde formique, 61.
- Tartre.** — Matières tartreuses, 102.
- Teinture.** — Teinture des tissus par J. J. Hummel, 19, 46, 81, 140, 176. — Teinture pour les cheveux et fourrures, 54. — Matières colorantes polyazoïques teignant directement le coton, 59. — Teintures alizarines pour cuir chromaté, 174. — Teinture pour les cheveux, 261. — Emploi des indulines en teinture, 291.
- Térébenthine.** — Epuration des térébenthines, 61. — Essence grasse de térébenthine, 163.
- Thallium.** — Préparation électrolytique du Thallium, 90.
- Théobromine (La).** — 231.
- Thioquinanthrène.** — Le Thioquinanthrène.
- Tourbe.** — Insuccès dans la carbonisation de la tourbe, 89. — Transformation de la tourbe en houille, 233.
- Tourteaux.** — Traitement des tourteaux par le sulfure de carbone, 265.
- Transporteuse.** — Nouvelle hélice transporteuse de M. Gandillon, 53.
- Vanille.** — Culture de la vanille, 88.
- Vanilline.** — Chimie de la vanilline, 152.
- Vernis.** Vernis solide dit « Sans pareil », 30. — Vernis émail, 124. — Vernis pour le fer blanc, 155.
- Verre.** — Les verres bleus à base de chrome, 290. — Verre ne laissant passer qu'un minimum de chaleur, 292.
- Vin.** — Traitement des vins par les aldéhydes vinyliques, 63. — Fabrication du vin d'orge, 152. — Décoloration des mouts et des vins, 190. — Microorganismes des vins tournés, 290. — Fabrication de vins blancs avec des raisins rouges, 290. — Réaction des vins blancs provenant de vin rouge, 290. — Décoloration des vins, 298.
- Vinaigre.** — Fabrication de l'acide acétique et du vinaigre, 300, 337.
- Violette.** — Composé ayant l'odeur de la violette, 31.
- Xanthynes.** — Fabrication des xanthynes alcoylées en partant des acides uriques, 261. — La xanthine dans le jus de betteraves, 292.
- Zinc.** — Pigments de zinc, 216. — Zinc à 5 à 10 0/0 d'aluminium, 292. — Dépôts électrolytiques de zinc, 292. — Traitement des minerais contenant du zinc, 294.

111 *Exemples 262*

Le directeur-gérant : Bernard TIGNOL.

Laval, Imprimerie parisienne, L. BARNEAUD et C<sup>ie</sup>.