

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° 123.

TOME XI.

MARS 1900

ÉTUDE CHIMIQUE

Sur les phénomènes complexes de la sulfuration des corps gras

Le traitement des graines oléagineuses et les tourteaux par le sulfure de carbone, donne dans l'industrie des huiles de couleur foncée et possédant une odeur désagréable, très caractéristique capable de masquer même l'odeur fruitée que la graine donnerait par simple pression. Ces huiles au sulfure présentent une acidité très notable. Par le fait de ces multiples désavantages, il résulte que leur valeur commerciale se trouve amoindrie. Dans l'étude qui suit, je me suis proposé de décomposer les phénomènes chimiques qui se passent en cours de fabrication, d'en scinder les diverses phases. Pour cela je vais passer en revue l'action de l'oxygène, de l'humidité et du sulfure de carbone en m'efforçant d'étudier, chacune séparément et ensuite superposant les phénomènes, j'arriverai ainsi à donner la composition presque théorique d'une huile au sulfure. Et pour début, dans cet ordre d'idée, causons du rancissement.

Rancissement. — Le rancissement est le phénomène chimique qui se produit par l'oxydation lente et continue des corps gras au contact de l'air et en présence de la lumière.

Les réactions qui se passent — par suite même de la continuité du phénomène — sont complexes et varient d'un instant à l'autre, ce dont on peut se convaincre en mesurant l'acidité d'une même huile des époques différentes : cette dernière croît graduellement.

Dans la première phase du rancissement, il y a apport de l'oxygène de l'air sur les éthers de glycérine décomposés en acides d'abord non saturés de formule $C^nH^{2n-2}O^2$, lesquels donnent en se complétant les acides saturés de la série grasse et sur ces derniers alors se poursuit l'action chimique, amenant par une sorte de peroxydation la transformation lente de ces acides en acides à nombre inférieur d'atomes de carbone avec élimination de CO^2 . Notons en passant que toutes les fois qu'une huile s'oxyde par suite du dédoublement chimique des éthers composés de glycérine en même temps qu'il y a formation successive d'acides gras libres et volatils, il se produit une quantité de glycérine moléculairement équivalente.

Le rancissement des huiles est donc dû à l'oxygène de l'air (1), mais il est à remarquer que ce phénomène

(1) M. Hanriot a signalé dans les cellules graisseuses, sous le nom de lipases, un ferment soluble capable de dédoubler les corps gras en acides et glycérine ; d'autre part, M. Gabriel Bertrand a montré que le rancissement des olives est dû à une oxydase.

Les découvertes de ces deux savants jettent leur jour

est favorisé d'une façon très visible si l'on opère sur des tourteaux ou des graines humides et même l'oxydation de ces corps humides se produit avec un très grand dégagement de chaleur. Je n'irais pas à dire que le rancissement est dû à l'action de microorganismes tels que les ferments-véhiculés par l'eau, mais grâce au concours de cet agent, la matière organique constituant l'albumen de la graine, surtout la matière azotée, jouerait ici un rôle analogue à celui de la *diastase* contenue dans l'orge germée et grâce à elle, le rancissement très accentué des huiles obtenues par pression de graines provenant d'une récolte ancienne ou ayant séjourné dans les locaux humides à l'air libre serait tout particulièrement favorisé.

Or comme le lessivage des graines oléagineuses par le sulfure de carbone ne s'opère pas sur celles-ci à l'état sec et que même les tourteaux, si énergique que soit la pression qu'on leur fait subir sous les presses hydrauliques contiennent toujours de l'humidité, il y a lieu de tenir compte dans le rancissement des huiles, de l'action très-sensible de cet agent et également d'envisager le rôle très-favorable que joue la matière azotée dans la graine et même dans l'huile extraite où souvent elle se trouve en suspension, comme c'est le cas des huiles au sulfure.

Quels sont, à présent que nous connaissons les réactions chimiques du rancissement, ses effets colorimétriques et odorants sur les huiles.

Couleur. — Au point de vue de la couleur, l'huile tend à se foncer de plus en plus par suite de la formation des acides gras inférieurs fortement colorés, provenant de l'oxydation des éthers oléiques, linoléiques, ricinologiques, etc., etc., etc., de glycérine en même temps que les mucilages et les gommes contenus dans la graine et solubles dans l'huile par l'oxydation se résinifient en quelque sorte donnant ainsi un vernis soluble, d'ordinaire coloré.

C'est là une des raisons pour lesquelles les huiles non siccatives perdent ce qu'industriellement l'on appelle leur « brillant » qualité qu'il est facile de reconnaître en examinant quelques gouttes de cette huile qu'on laisse tomber vis-à-vis le jour.

En dehors de ces phénomènes chimiques qui se passent même au sein du liquide — et qui ont souvent leur premier point de départ dans la graine même — il faut tenir compte qu'une huile rance qui

nouveau sur le phénomène du rancissement des corps gras. Les lipases sont très probablement ceux des principaux facteurs du rancissement des corps gras d'origines animales et les oxydases, de celui des huiles végétales ; il y aurait dans cette voie une étude intéressante à entreprendre.

FERDINAND JEAN

séjournerait dans des récipients métalliques, notamment dans des cylindres de fer, tend à se colorer par suite des combinaisons organo-métalliques qui prennent naissance, telles que les oléates, linoléates, ricinoléates, etc., etc., de fer, savons très-solubles dans l'huile et toujours très-colorés.

Odeur. — Quant aux propriétés odorantes qu'une huile oxydée exalte, elles sont dues à la formation des acides gras libres et volatils ainsi qu'à des traces d'aldéhyde allylique provenant d'un commencement de décomposition du peu de glycérine qui s'est formée dans la décomposition des éthers de glycérine.

Étude de la sulfuration. — Etant données ces considérations chimiques préliminaires et si l'on tient compte qu'une huile au sulfure provient du traitement de tourteaux ou de graines oléagineuses ayant subi un commencement de rancissement, il y a lieu d'étudier les effets préjudiciables de ce dissolvant sur l'huile extraite et d'en rechercher la cause qui paraît résider tout entière dans les impuretés même du sulfure de carbone industriel.

Pour mémoire je vous sou mets celles-ci, d'ailleurs très-nombreuses et provenant des impuretés préexistant dans les matières premières employées dans sa fabrication.

Le sulfure de carbone est toujours accompagné :

1° De monosulfure de carbone ;

2° Du soufre, soluble dans le sulfure de carbone, entraîné par volatilsation, malgré la purification — malheureusement insuffisante — à laquelle on soumet le sulfure de carbone industriel dans les huileries où ce dissolvant est employé ;

3° De l'hydrogène sulfuré très-odorifère ;

4° Des combinaisons du soufre, du carbone et de l'hydrogène, liquide, à odeur mobile et fétide, très-intense, constituant des éthers sulfhydriques acides analogues aux mercaptans. Ils proviennent de l'action du soufre sur les composés hydrogénés gazeux et volatils emprisonnés dans le charbon, quelque précaution que l'on ait prise pour l'en débarrasser avant la fabrication du sulfure de carbone.

Maintenant si l'on recherche quelle est l'action chimique de ces diverses impuretés — soufre, hydrogène sulfuré, mercaptans — dans la sulfuration des graines oléagineuses et des tourteaux ayant subi un commencement de rancissement l'on arrive à conclure qu'une huile au sulfure répond à la composition chimique suivante :

1° Huile rance constituée par :

Acides gras libres non saturés, avides d'oxygène tendant à se compléter pour donner des acides gras

saturés et par suroxydation des acides organiques à nombre inférieur d'atomes de carbone.

Acides gras volatils provoquant avec toute la série des dérivés sulfonés — et même du soufre — véhiculés par le sulfure de carbone l'odeur fétide des huiles au sulfure.

Traces de glycérine libre tenant en dissolution des matières organiques qui tendent à la colorer.

2° Huile neutre constituée par :

Ethers d'acides organiques de la glycérine — (acides gras combinés à la glycérine) auxquels il faut joindre les impuretés du dissolvant employé et même ce dernier qui, après distillation, dans les appareils désulfureurs, reste en faible quantité dans l'huile.

3° *Matières en suspension* à la faveur de l'humidité et constituant ce qu'on dénomme « le brut ». Elles proviennent surtout de la matière constitutive de la graine et ont des caractères très complexes. Ce sont des traces de cellulose, des polysaccharides, des gommes, résines oxydées, de mucilages, matières pectiques, albuminoïdes, amylacées, etc., etc., entraînés dans la lixiviation des graines des tourteaux par le sulfure dans lequel ces matières organiques sont néanmoins insolubles ; c'est d'ailleurs sur cette propriété qu'est basé le dosage de ces impuretés.

Après cette analyse des phénomènes complexes qui sont produits — d'une façon connexe avec le rancissement par la sulfuration des graines et des tourteaux, il semble que toute la série des dérivés sulfonés qui déprécient les huiles au sulfure au point de vue commercial et qui les mettent en état d'infériorité à cause de leur coloration et de leur odeur fétide avec les huiles extraites par pression paraît provenir surtout des impuretés du sulfure de carbone industriel qui serait un dissolvant très pratique capable de rivaliser avec les éthers de pétroles hydrocarbures, etc. si on lui faisait subir, dans des appareils appropriés, une purification préliminaire sérieuse et une nouvelle distillation pour éliminer les produits odorifères et colorés qu'il contient. Pour cela les huileries devraient s'inspirer de ce qui déjà a été fait dans l'industrie des parfums et des huiles essentielles ou le sulfure de carbone est d'un emploi constant.

L'on obtiendrait ainsi des « huiles au sulfure » de beaucoup moins impures et dont l'épuration et le raffinage seraient d'autant plus facilités. Ce dernier point est à envisager d'une façon très sérieuse car de pareilles huiles ne peuvent — surtout avec les procédés assez rudimentaires actuellement suivis — être

industriellement utilisées comme huile d'éclairage et même en vue de la savonnerie que si celles-ci ont subi un raffinage chimique des mieux étudiés et des mieux compris relativement à leur constitution théorique.

C'est dans ce but que vient d'être décrite l'étude chimique qui précède.

Nota. — On sait que l'huile de colza, même extraite par simple pression, possède une odeur *sui generis* douée d'une stabilité très grande ; c'est que comme toutes les graines de crucifères, la graine du colza contient à l'état de sel de potasse un glucoside acide à la fois sulfuré et azoté : l'acide myronique très instable, lié si intimement avec les éthers de glycérine que dans l'analyse, les acides gras, après saponification de l'huile, sont capables, de sulfurer une pièce d'argent.

Sous l'influence d'un enzyme, la myrosine, également présente dans la graine de crucifères et en particulier dans la graine de moutarde — ce myronate de potassium se décompose en isosulfoeyanate d'allile, gaz carbonique et sulfure de carbone. C'est surtout dans les tourteaux de graines de crucifères que cette réaction se passe, en particulier si ces derniers sont légèrement humides l'isosulfoeyanate d'allyle lui-même s'altère par hydratation en donnant des traces des cyanure d'allyle et de sulfure de carbone auxquels semblent être due l'odeur particulière des huiles extraites. Egaleme nt on trouve accumulé dans les tourteaux de graines de moutarde blanche un glucoside azoté la sinalbine qui à la faveur de la myrosine donne à l'humidité du sulfate acide de sinapine et l'essence de moutarde de la sinalbine ; huile jaune à saveur piquante dont les traces donnent l'odeur caractéristique des huiles de moutarde.

La dissolution par le sulfure de carbone des principes sulfurés contenus dans les graines des crucifères serait faible si l'on pouvait opérer sur des tourteaux à peu près secs et surtout si l'on avait à sa disposition un dissolvant chimiquement pur. Dans l'industrie, les impuretés du sulfure de carbone exallent tout particulièrement cette odeur *sui generis* par la formation de nouveaux dérivés organiques sulfoniques à odeur fétide.

LÉONCE FABRE.

Ingenieur,
Licencié ès sciences physiques
et chimie industrielle.

L'INDUSTRIE DES VERNIS GRAS

D'une façon générale, la dissolution des gommes-résines et des résines dans des liquides appropriés constitue toute une série de produits connus sous le nom de *vernīs*. L'industrie appelle *gommes* aussi bien les gommes-résines que les résines ; nous conserverons partout cette expression inexacte, ayant défini tout d'abord son sens exact.

Les gommes fournies par la nature sont très diverses, et comme il existe aussi un nombre considérable de dissolvants de ces gommes, il en résulte une variété très grande dans la nature des vernis que l'on peut obtenir. Néanmoins on peut réunir tous les vernis dans les 3 classes suivantes :

- 1^o Vernis à l'alcool.
- 2^o » » l'essence de térébenthine.
- 3^o » » gras.

L'industrie des vernis à l'alcool est relativement peu complexe, et bien que certaines fabriques de vernis gras produisent aussi des vernis à l'alcool, il n'est pas rare de rencontrer des usines ne fabriquant que des vernis à l'alcool. Nous laisserons complètement de côté cette fabrication pour n'envisager que celle des vernis gras. Ajoutons, pourtant, qu'à côté des vernis à l'alcool se placent quantité d'autres vernis préparés d'une façon analogue en substituant l'acétone, l'éther, le chloroforme, etc. à l'alcool éthylique.

Le caractère distinctif des vernis gras est la présence d'huiles végétales fixes, le plus souvent d'huile de lin. Cette introduction donne au produit final de précieuses propriétés au point de vue de la solidité.

Matières premières

Dans les vernis gras les gommes sont en dissolution dans un mélange d'huile de lin et d'essence de térébenthine. Il est à remarquer que, pendant près de 700 ans, les vernis ont été fabriqués par ceux-là mêmes qui en avaient l'emploi et chaque corporation gardait avec jalousie les secrets de fabrication des vernis dont elle faisait usage.

C'est en Angleterre que l'industrie des vernis a pris naissance à la fin du siècle dernier et cette nation est restée seule productrice pendant un demi-siècle environ (1).

La fabrication des vernis gras peut être résumée ainsi :

(1) Première fabrique anglaise 1790 ; en France entre 1820 et 1830 ; en Autriche en 1843 (Livache).

1^o Cuisson des gommes, opération nécessaire pour rendre celles-ci solubles.

2^o Adjonction d'huile de lin aux gommes cuites.

3^o Adjonction d'essence de térébenthine au mélange précédent.

Au point de vue des matières premières, nous aurons donc à examiner successivement : les gommes, les huiles et l'essence de térébenthine ainsi que les différents succédanés qu'on lui a opposés.

Gommes. — Sous bénéfice des réserves faites plus haut et sans nous inquiéter des classifications en baumes, résines, gomme résines, nous allons parler très rapidement des produits employés par le fabricant de vernis sous le nom de gommes. Pour la facilité, nous adopterons une classification qui ne cadre pas exactement avec celles des traités spéciaux, mais qui répond peut être mieux à la pratique.

1^o **Copals.** — Sous le nom de copals on comprend toute une série de produits naturels de qualités bien différentes. Nous examinerons d'ailleurs les propriétés des diverses gommes après leur description. Toutes ces gommes proviennent en général de l'oxydation d'huiles essentielles fournies par différents végétaux. On en trouve une description assez complète dans l'ouvrage de Guibourt (1).

Les plus couramment employés sont les suivants :

Zanzibar. — C'est le plus estimé et le plus dur des copals. On en trouve des morceaux de colorations différentes, à surface chagrinée faisant *peau d'ore*, selon l'expression consacrée. Cette gomme, dont on peut se procurer des lots d'une teinte d'un jaune très pâle et même blanche, est fort estimée ; elle est susceptible de donner les vernis les plus brillants, les plus durables et les moins colorés. Elle atteint souvent des prix très élevés.

Madagascar. — C'est une bonne qualité de copal dur, dont notre colonie peut largement alimenter le marché. Très semblable à la gomme de Zanzibar, elle a, au contraire de cette dernière, une surface très lisse, elle est moins dure et sa coloration est en général plus foncée. C'est une excellente gomme, susceptible de donner des vernis très appréciés.

Siera Léone. — Copal demi-dur, se présentant sous l'aspect de larmes arrondies blanches ou d'un blanc plus ou moins jaunâtre. C'est une gomme très appréciée et d'un prix élevé ; elle donne des vernis peu colorés et très souples.

Angola. — On en connaît 2 variétés : l'angola blanc et l'angola rouge. D'après Bottler le second fondrait à

1. Guibourt. *Histoire naturelle des drogues simples*.

plus haute température que le premier. Assez difficile à travailler, ce copal donne de bons vernis.

Benguela. — Gomme fossile, dont certains morceaux tout à fait blancs peuvent servir à la fabrication de vernis peu colorés. D'autres variétés se présentent sous l'aspect de morceaux jaunes ou blancs avec quantité d'impuretés. Fondant à plus basse température que les copals précédents, la gomme de Benguela est assez employée depuis quelques années. D'une fusion facile elle donne des vernis un peu tendres.

Nous arrêterons ici la liste forcément incomplète des principaux copals ; nous laisserons à part la gomme Manille qui est pourtant une variété de copal tendre.

2° Manille. — Gomme dont on consomme d'assez sérieuses quantités surtout pour la préparation des vernis qui n'ont pas à subir de grandes fatigues. Cette gomme vient de Singapour, de Bornéo, etc.

On en connaît des variétés présentant plus ou moins de dureté, mais elles sont toujours plus tendres que tous les copals cités plus haut.

La gomme Manille est vendue en morceau très volumineux, dont la couleur varie du blanc mat au brun foncé : quelques-uns sont opaques et laiteux, d'autres ont un éclat vitreux et sont bien préférables aux premiers même si leur coloration est plus accentuée.

3° Kauri. — Provenant de la Nouvelle-Zélande, cette gomme a pris une importance considérable.

Elle est encore connue sous les noms de *Kouri* ou *Sydney*. La facilité avec laquelle on la travaille, les qualités extrêmes qu'elle peut donner, font que certains fabricants l'emploient pour tous les genres de vernis. On en rencontre des morceaux durs et incolores (*dial*), atteignant des prix de vente très élevés ; d'autres morceaux sont également durs mais d'une couleur variant du jaune clair au brun foncé ; certaines variétés se présentent sous l'aspect de morceaux laiteux, ce sont les moins bonnes. Enfin on utilise sous le nom de *chips*, les débris des différentes qualités. Pour fixer les idées sur l'importance du marché de la gomme Kauri, nous donnons ci-dessous la traduction d'un article paru en 1898 dans un journal anglais :

« La commission de la gomme Kauri, nommée par le gouvernement de la Nouvelle-Zélande, a reconnu que cette industrie qui produit plus de 200 millions, n'ajoute rien au revenu de la colonie, tandis qu'elle entraîne de grandes dépenses pour l'entretien des routes, et cause une profonde destruction du sol.

« Le travail est presque entièrement fait par des

Autrichiens qui envoient hors du pays l'argent qu'ils gagnent, et qui, robustes, laborieux et connaissant la culture de la vigne et de l'olivier, feraient d'excellents colons si on les décidait à s'installer sur un sol convenable, choisi spécialement pour eux.

« La commission recommande que personne n'obtienne de licence pour l'extraction de la gomme qu'après une résidence de 12 mois dans la colonie et que l'on impose un droit d'exportation de 75 à 125 francs par tonne de gomme ».

4° Dammar. — Copal très tendre, dont il existe plusieurs types décrits par Guibourt. La variété la plus estimée est dite *prima Batavia* ; elle est classée en 5 grosseurs dans le pays de production même. Les plus gros morceaux atteignent la grosseur d'une noix. Voici les proportions commerciales des différents numéros :

A.....	10
B.....	10
C.....	30
D.....	22
E (poussière).....	28

Le dammar se présente sous l'aspect de morceaux très blancs et friables ; il donne par simple dissolution dans l'essence de térébenthine des vernis incolores désignés sous le nom de *verniss cristallins*.

A côté de ces diverses gommes, l'industrie utilise sous les noms de *colophane* et *galipot* les produits résiduels du traitement de la gomme dans la fabrication de l'essence de térébenthine, traitement dont nous parlerons rapidement plus loin.

Le brai obtenu pendant la distillation de la gomme est recueilli dans des fûts en bois où il se solidifie. Selon que la gomme est plus ou moins pure le brai obtenu est de couleur claire ou foncée. On trouve même dans le commerce des brais presque noirs. Les colophanes sont les brais obtenus avec les gommes les plus pures.

Pour obtenir des colophanes tout à fait blanches, dits *verre à vitre*, on a proposé un assez grand nombre de procédés : action du chlore, du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Dans un autre ordre d'idées la distillation avec de la vapeur d'eau surchauffée paraît avoir donné des résultats industriels intéressants.

Le *galipot*, encore connu sous les noms de *barras* ou *garipot*, peut être considéré comme une oléorésine. C'est la gomme d'hiver du pin de Bordeaux. On lave le galipot dans de grands fûts en bois, comme ceux contenant la colophane. Il se présente en gran-

des masses d'un blanc jaunâtre ; celui de récolte récente est mou, il devient solide avec le temps.

Les colophanes et le galipot servent à la préparation des vernis communs.

A côté des gommes citées plus haut, il convient d'en signaler une particulière, nommée *succin* ou *ambre*, dont l'emploi est assez rare pour les deux raisons suivantes ;

1° La fusion s'opérant à haute température, les vernis obtenus sont toujours très colorés.

2° Les vernis au succin sont très durs, mais très cassants.

Le succin est une résine fossile qui a séjourné plusieurs milliers d'années dans la terre. Elle provient d'un arbre préhistorique et on en fait la récolte en Europe. En France, on en trouve dans un certain nombre de localités, en particulier à Auteuil, aux environs de Paris.

Les sortes commerciales sont fort nombreuses.

Le succin est composé de trois résines différentes, dont l'une est complètement insoluble dans les dissolvants. A côté de ces trois résines on rencontre une assez forte proportion d'acide succinique.

Noirs. — La préparation des différents vernis noirs exige l'emploi de produits spéciaux que l'on peut envisager comme des carbures d'hydrogène.

L'*asphalte*, dont on connaît plusieurs variétés, est une résine fossile ; sa coloration varie du brun foncé (bitume de Judée) au noir profond (pitch d'Amérique). Le bitume de Judée est une variété très appréciée, employée surtout pour la fabrication des vernis noirs dits *Japon*.

L'*asphalte du gaz*, provenant de la distillation des goudrons, ressemble à l'asphalte naturel ; d'un prix peu élevé il peut convenir pour la préparation des vernis noirs communs.

Le *brai stéarique*, produit résiduaire des stéarineries est d'un beau noir, d'un prix relativement peu élevé et d'une fusion facile. Depuis un certain nombre d'années, on en consomme des quantités considérables.

Il existe d'ailleurs toute une série de noirs à des prix très différents ; l'habitude du patricien permet de déterminer aisément la valeur industrielle des différentes qualités.

Nous allons examiner maintenant les propriétés des différentes gommes dont nous venons de donner les caractères généraux.

Les constants physiques principales sont : densités et points de fusion.

Les densités de toutes les gommes sont supérieures à 1, mais il est assez difficile de donner une densité

exacte pour chaque variété. En effet, les morceaux sont plus ou moins propres et ils présentent plus ou moins des bulles d'air. Nous résumons dans le tableau suivant, les nombres donnés par Max Bottler (1) et ceux que nous avons obtenus, à l'aide de la balance de Mohr et de la méthode du flacon, en opérant sur des morceaux d'une même gomme, choisis intentionnellement très différents.

Gomme.	Densités déterminées		
	D'après Bottler.	Par la méthode du flacon.	A la balance de Mohr.
Zanzibar.....	1.0621	1.0457	1.050 clair. 1.050 foncé.
Angola rouge..	1.068	1.0599	1.072 1.072
Siera Léone...	1.0645	1.0714	1.075 lav. color. 1.066 lav. claire.
Benguela.....	1.066	1.0766	1.062 foncé. 1.041 clair.

Nous avons déterminé les densités d'un certain nombre d'autres gommes et nous avons toujours trouvé des variations plus ou moins grandes. Par la méthode du flacon toutes ces densités sont ramenées à la même température.

	Par la méthode du flacon.	Par la balance de Mohr.
Kauri (belle qualité)...	1.025	—
Kauri (Dial).....	1.006	—
Kauri (qualité courante)	1.047	—
Madagascar.....	1.046 à 1.0491	1.058 à 1.059
Brésil	1.056	1.046 à 1.057
Manille 1/2 dure claire.	1.047	1.040
» dure foncée.	1.074	1.078
Dammar petite	1.032	1.031
» grosse.....	1.051	—
Colophane foncée.....	1.073	1.072
Colophane claire.....	1.073	—

Pour les points de fusion, il est assez facile de les déterminer avec un peu d'habitude à l'aide du bloc de Maquenne, pour un certain nombre de gommes. Nous donnons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus ainsi. Comparativement aux chiffres fournis par Max Bottler, et pris dans le journal cité plus haut ou dans le livre de M. Livache : *Vernis et huiles siccatives*. Il est toujours délicat de saisir exactement le point de fusion de certaines gommes.

Gommes.	Points de fusion	
	D'après Max Bottler.	Déterminés.
Zanzibar.....	275	—
Benguela	180-185	215
Angola rouge...	315	—
Manille dure....	145 (Manille jaune).	135
» demi-dure.	—	110
Dammar.....	—	—
Siera Léone.....	195°	200
Kauri.....	150°	160

(1) Moniteur scientifique Quesneville, d'après Dingler's Polytechnisches Journal 1897, n° 9, p. 202.

Au point de vue industriel il y a lieu d'examiner en détail de quelle façon ces différentes gommages se comportent en présence des réactifs chimiques et des divers dissolvants.

(A suivre).

CH. COFFIGNIER.

LES LEVURES EN VITICULTURE

Depuis longtemps déjà l'industrie fait à son grand avantage, un usage constant de levures. Il était donc naturel d'appliquer ces produits en viticulture où l'une des plus importantes opérations est la fermentation des moûts. Du reste, les expériences de Pasteur, n'étaient-elles pas là ?

On se souvient, en effet, que l'illustre savant, ayant isolé de la levure vineuse s'en servit pour faire fermenter du malt d'orge et obtint ainsi une bière vineuse, un véritable vin d'orge. « C'est une preuve, pour le dire en passant », écrivait-il dans son ouvrage sur la bière ; « c'est une preuve que le vin ordinaire, son goût, ses qualités, dépendent certainement pour une grande part de la nature spécifique des levures qui se développent pendant la fermentation de la vendange. On doit penser que si on soumettait un même moût de raisin à l'action de levures distinctes ou en retirerait des vins de diverses natures. Au point de vue des applications pratiques, de nouvelles études pourraient être entreprises dans cette voie ».

Ces études que le grand savant ne se sentait pas la force de conduire à leur fin, ont été entreprises et la voix du grand précurseur n'est pas restée sans écho. D'autres savants, plus humbles mais qui honorent encore la science de notre pays l'ont entendu ; des essais ont été faits ; on a sélectionné des levures de nos grands crus et on s'en est servi pour faire fermenter des moûts de crus ordinaires : les résultats ont été conformes aux hypothèses de Pasteur. Les vins obtenus, par l'emploi des levures, rappelaient, quoique de loin, le cru d'où la levure était originaire ; en somme une amélioration considérable des qualités du vin en était le résultat.

Pour bien comprendre le rôle de la levure, il suffit d'examiner au microscope une gouttelette de jus de raisin en fermentation, on y voit mêlés aux levures des vins, d'autres corpuscules plus petits ; ce sont, les mycodermes du vin, du vinaigre, des ferments lactiques, les moisissures, ainsi que d'autres germes ; ce sont là, autant de maladies, à l'état

latent et qui n'attendent qu'une occasion favorable pour se développer.

Or le moût de vin est un excellent bouillon de culture, car il renferme en abondance les principes essentiels de la vie de tout être vivant, azote, acide phosphorique, potasse, hydrates de carbone, sucre ; si donc les levures de vins arrivent à dominer dans le moût, cela tient à ce qu'elles prolifient avec une extrême rapidité, prennent rapidement possession du terrain, et empêchent, tout au moins gênent le développement des autres ferments, mais les choses peuvent, et cela arrive même assez souvent, ne pas se passer ainsi ; alors les différents ferments bons et mauvais se développent simultanément et le résultat de la fermentation est un vin, plus ou moins bon, plus ou moins apte à se conserver indifféremment à lui-même.

Quant on a songé à appliquer les levures sélectionnées à la fermentation vineuse ou a surtout eu en vue de favoriser le premier genre de fermentation en facilitant le départ de la fermentation par un apport considérable de bons ferments, et aussi, de régulariser cette fermentation et d'en améliorer les produits en la rendant exclusivement vineuse.

On peut dire que le résultat que laissaient prévoir les expériences du début, a été atteint ; il est aujourd'hui pleinement confirmé par plusieurs années d'expérience que l'apport de levures amène une fermentation active et rapide, met à l'abri des mauvais ferments, procure un vin d'excellente conservation et dans certains cas, qui sont presque la généralité, amène une amélioration très marquée du produit, comme aussi une légère augmentation du degré alcoolique.

L'entrée des levures sélectionnées dans le domaine vinicole ne s'est cependant pas fait sans bruit et sans polémiques ; au début les promoteurs n'ont pas toujours eu les éloges auxquels ils avaient droit. L'un des points les plus controversés, a été l'augmentation du degré alcoolique ; les promoteurs des levures comptaient beaucoup au début sur ce fait, pour aider à la diffusion du procédé nouveau, mais ils comptaient sans leurs adversaires.

Quand un vin, obtenu dans une cuve par l'emploi des levures présentait, comparé au vin témoin, une élévation du titre alcoolique, on ne manquait jamais de dire que le fait était dû au « hasard », en vertu duquel la levure avait été mise sur la cuve contenant le plus de sucre ! Or, comme il y avait toujours surélévation du degré alcoolique, il fallait admettre que sans aucune exception et par un miraculeux effet

du « hasard » si bénévolement mis en cause, la levure était toujours ajoutée à la cuve la plus sucrée !

M. G. Jacquemin, le directeur scientifique de l'Institut La Claire de Loche, un de ceux qui ont le plus fait pour la diffusion des levures sélectionnées, a donné, du fait de l'augmentation du titre alcoolique des explications intéressantes.

Au début, les détracteurs avaient essayé de prétendre, que s'il y avait réellement relèvement du degré alcoolique, ce fait était dû au non développement des bactéries acétique et lactique. Or, s'il est absolument vrai que les bactéries acétique et lactique absorbent pour leur développement une certaine quantité de sucre qu'elles dérobent aux levures alcooliques, cette quantité est absolument dérisoire et peut à peine influencer de titre total du vin.

En effet, une quantité d'acide acétique correspondante à 2 grammes par litre de vin, équivaut à une diminution de 2 centimètres cubes d'alcool, soit à une diminution de 0.2 et cette dose d'acide rend le vin impotable ! De même un vin tourné, qui renferme au maximum 3 grammes d'acide lactique par litre, n'a subi cependant de ce fait qu'une diminution de 0.3 de son titre alcoolique ! On le voit, admettre chez un vin ayant subi l'action des levures sélectionnées une augmentation du titre alcoolique pour ces raisons, serait admettre que le vin témoin est ou tourné ou transformé en vin aigre : l'hypothèse est absurde en la circonstance.

Mais il est d'autres causes que l'on chercha alors à passer son silence : l'acide succinique et la glycérine se forment aussi aux dépens du sucre et au détriment de l'alcool et l'on constate à leur sujet des variations qui peuvent aller du simple au double. Le saccharomyces ellipsoideus pur, ne donne pas plus de 2.5 à 3.05 de glycérine pour 100 de sucre, tandis que la fermentation livrée à elle-même peut en donner bien davantage et jusqu'à un poids double.

On ne saurait non plus nier qu'il n'y ait des saccharomyces ellipsoideus qui utilisent le sucre mieux que d'autres et produisent plus d'alcool que d'autres, puis qu'on a pu les isoler de la levure naturelle. On sait qu'il y a aussi des ferments plus ou moins favorables à la production de l'aldéhyde et de l'éther acétique ou produits de tête, à la transformation du sucre en alcools supérieurs propyliques ou isopropyliques, isobutyliques, amyliques, ou produits de queue ; tandis que de bonnes races d'ellipsoideus ne fournissent que très peu de produits de tête ou de queue et davantage d'alcool éthylique. De plus les aldéhydes étant fort volatils, ces produits se trouvent entraînés avec

facilité par le dégagement d'anhydride carbonique : il s'en suit que les fermentations engendrées par les levures pures et sélectionnées ne donnant que des traces d'aldéhyde ne redoutent nullement les hautes températures.

Il est enfin une autre cause de l'augmentation du degré alcoolique que peut donner l'emploi rationnel des levures sélectionnées, c'est que la fermentation s'effectuant beaucoup plus rapidement, l'atténuation de la matière sucrée devient presque absolue, tandis qu'il n'en est pas toujours ainsi lorsque la fermentation est livrée à elle-même, puisque le résultat dépend du sort de la lutte qui s'établit entre les bactéries et les saccharomyces, lutte qui n'est pas une hypothèse. La fermentation naturelle peut être plus ou moins bien terminée, plus ou moins complète, delà une cause d'infériorité au point de vue du degré alcoolique ; la fermentation naturelle arrêtée peut donner un vin contenant encore une certaine dose de sucre non transformé en alcool. Les levures peuvent être appliquées à ce liquide et en achever la fermentation ;

Arrivons maintenant à la question du bouquet. On a cru pendant longtemps que si les promoteurs de cette nouvelle méthode de fermentation rationnelle recommandaient les levures de grands crus, c'était qu'on devait obtenir en les employant sur un moût commun, un vin répondant au nom de la levure employée. Ces idées répandues par les chroniques scientifiques de quelques journaux politiques émuèrent à un très haut point les propriétaires privilégiés des grands crus !

Or, rien n'est plus faux, jamais même l'idée d'une pareille chose ne s'est présentée à leur esprit ; que l'on veuille bien ne plus s'y méprendre, jamais aucun des promoteurs de cette nouvelle méthode de vinification, MM. Jacquemin, Le Marx, Martinaud, Riltcher, Rommier etc. ; n'ont dit qu'avec des levures de grands crus et des raisins communs on ferait des vins fins.

Il n'est pas douteux cependant que l'emploi des levures sélectionnées ne contribue à donner un certain bouquet aux moûts sur lesquels elles ont agi, et rien d'étonnant que celui-ci rappelle le parfum du vin d'où la levure est originaire. Du reste, depuis que Pasteur, après avoir montré qu'un moût de brasserie fermenté par une levure elliptique de vin, avait un goût vineux, eût émis l'hypothèse que, sous l'action de levures distinctes un même moût donnerait des produits de diverses natures, des savants dignes de foi, et parmi lesquels il convient de citer M. Du-

claux, ont montré que, par exemple, des cultures faites avec une levure de champagne, permettait de retrouver un bouquet particulier et constant.

Parmi les substances qui déterminent le bouquet des vins, il convient de distinguer les produits primaires que donne directement le raisin et les produits secondaires qui se forment aux dépens de la fermentation. On peut admettre que les diverses races de levures donnent lieu à des bouquets secondaires en transformant les matières premières apportées par ce raisin, matières premières qui par elles-mêmes étaient inodores et insipides ; dès lors, rien d'étonnant à ce qu'une levure de Bourgogne, transformant en bouquet une substance sans bouquet, lui communique ce bouquet qui lui est propre ; agit-elle autrement dans un cellier de Bourgogne ? Il est permis de se le demander. Du reste, de nombreux faits expérimentaux viennent à l'appui de cette façon de voir.

Mais à côté de ces bouquets, pour la formation desquels une matière première apportée par le raisin semble indispensable, il y a des substances odorantes et sapides inhérentes à la multiplication de chaque levure, indépendamment du milieu dans lequel elle évolue, se formant aussi comme l'a montré M. Jacquemin, dans l'eau sucrée rendue nutritive et variant d'une race de levure à l'autre. C'est ainsi, par exemple, que la levure appiculée développe partout un goût de fruit.

Si le bouquet communiqué par une levure au moût qu'elle a fait fermenter, ne permet pas d'assimiler complètement le vin fait au vin du cru, d'où la levure est originaire, n'est-ce pas déjà un grand point, que d'obtenir avec certaines vendanges ordinaires un vin d'excellente qualité, ayant un bouquet plus ou moins prononcé, rappelant par exemple celui du Bourgogne et qui améliore ce vin sans le rendre pour cela comparable aux vins de la Côte-d'Or ? Quoi qu'il en soit, si le bouquet levure est encore souvent mis en doute, l'action améliorante des levures sur le vin et sur la conservation du vin l'est de moins en moins. Il est, en effet, hors de doute que les raisins recellent à leur surface, à côté d'un petit nombre de cellules de levure de vin, une foule de microorganismes divers, dont le développement a une influence néfaste sur les qualités du produit final, soit qu'ils détruisent le sucre et les autres matières nutritives de la grappe, soit qu'ils détruisent les qualités du vin par leurs sécrétions.

Or, plus la proportion de levure de vin est faible au début par rapport à ces microorganismes parasites, plus les conditions nécessaires à leur évolution

foudroyante deviennent favorable. On conçoit donc qu'en augmentant à l'origine, c'est-à-dire au moment de la mise en cuve, le nombre des cellules de levure de vin, on favorise ce départ de la fermentation vineuse, on lui permet de prendre le dessus, on diminue l'importance des fermentations secondaires, on assure une bonne utilisation du sucre et on empêche la formation de produits à goût désagréable.

Voilà en quelques mots, les avantages que procurent les levures, avantages qui nous semblent ne pas devoir être négligés.

M.-E. POZZI-ESCOT,
Chimiste.

Nouveau procédé de préparation et d'emploi des peintures, vernis, enduits, etc.

Par G. A. LE ROY.

L'inventeur du procédé, emploie pour fabriquer certains vernis, très durs, très siccatifs, très brillants et ininflammables les chlorures de carbone et spécialement le tétrachlorure de carbone, employés comme dissolvants, soit pris isolément, soit associés entre eux, soit additionnés des autres dissolvants usuels tels que alcools, essence de térébenthine, de pétroles, benzols, acétone, sulfure de carbone, etc., mais ces dissolvants inflammables, étant employée en proportions telles que le dissolvant demeure peu ou pas inflammable pris « in globo ». L'inventeur utilise également les chlorures de carbone pour fabriquer les peintures liquides usuelles, à base d'huiles siccatives mélangées ou non de caoutchouc, de gommes, de résines. Les dissolvants précités possédant une densité très considérable, bien supérieure à celle des dissolvants jusqu'alors employés isolément à cet effet, on arrive par ce moyen, en faisant entrer dans la préparation des peintures, des matières colorantes d'un poids spécifique aussi léger que possible, à empêcher considérablement, à retarder ou anihiler, le dépôt par gravité de la matière colorante, son tassement et sa séparation d'avec la partie liquide des préparations picturales. On obtient par ce procédé en définitive, des peintures liquides ou pâteuses, très brillantes, très siccatives, très résistantes, ne durcissant et ne déposant pas, ne s'oxydant pas spontanément par résinification, en magasin, et surtout possédant la propriété d'être peu ou pas inflammable.

G. A. LE ROY

FABRICATION DE L'ACIDE ACÉTIQUE ET DU VINAIGRE (Suite)

Examen du produit fabriqué ; ses propriétés. Traitement des vinaigres. Conservation. Emmagasiner.

Malgré la variété des procédés mis en œuvre pour la fabrication du vinaigre, malgré le nombre considérable d'appareils employés à cet effet, le produit obtenu ne peut avoir, que deux origines commercialement parlant, et principalement en ce qui concerne notre pays : le vin et l'alcool. Nous avons vu précédemment qu'au fond la nature des réactions engendrées dans cette fabrication était la même : la transformation de l'alcool en acide acétique par voie d'oxydation.

Nous n'avons donc lieu de considérer au point de vue du produit fabriqué que deux sortes de vinaigres : le vinaigre de vin et le vinaigre d'alcool. Ces deux vinaigres sont en effet les deux seuls que l'on rencontre couramment dans le commerce ; la production de chacun d'eux répondant généralement aux conditions économiques du pays qui les fabriquent. Dans les pays où le vin est en abondance, et le nôtre se trouve dans ce cas, le vinaigre de vin se fabrique encore en quantité assez notable ; et si cette fabrication n'est pas ce qu'elle devrait être, il ne faut pas en rechercher la cause autre part que dans les exigences que nécessitent la production de vinaigre de vin. C'est du reste pour cette raison que même dans les pays vignobles, le vinaigre d'alcool se fabrique et en quantité telle que la quantité de vinaigre de vin produite paraît être appelée à disparaître un jour ou l'autre. Si à cela on ajoute la quantité de vinaigre d'alcool obtenue dans les pays non favorisés par la vigne, on voit aisément que nous sommes appelés à ne rencontrer dans le commerce que rarement du vinaigre de vin. Néanmoins, il est encore quelques industriels qui estiment que la fabrication du vinaigre de vin ne doit pas être abandonnée malgré la difficulté et la longueur des opérations.

Un pareil raisonnement est tout en leur honneur et nous envisageons avec un fervent espoir l'époque où l'on reviendra à cette fabrication qui pendant de nombreuses années a suffi largement à la consommation de nos pères.

Le vinaigre de vin, lorsqu'il sort des appareils d'acétification est constitué par un liquide blanc jaunâtre ou légèrement rouge suivant le degré de coloration du vin qui a servi à l'obtenir. Il possède une odeur

agréable et un goût d'autant plus appréciés que le vin que l'on a utilisé était de bonne qualité.

Il possède toujours un aspect trouble ce qui nécessite un traitement convenable avant de le livrer au commerce.

Le vinaigre de vin est en effet soumis aux opérations suivantes avant de le considérer comme liquide marchand ; filtrage, collage, conservation, coloration ou décoloration, mise en fûts et en bouteilles, emmagasinage et livraison.

Afin de satisfaire le goût du consommateur habitué à voir le vinaigre avec la teinte jaune brune que nous lui connaissons, les vinaigriers sont souvent obligés de modifier la couleur du vinaigre de vin qu'ils ont obtenu. Logiquement, en effet, le vinaigre de vin qu'il soit obtenu avec du vin blanc ou avec du vin rouge devrait être livré à la consommation avec la couleur propre qu'il possède, c'est-à-dire une couleur variant du blanc légèrement jaune ou rouge plus ou moins accentuée. Dans le premier cas du vinaigre de vin blanc, il n'y a généralement aucun travail de coloration ou de décoloration à effectuer et si alors l'industriel doit donner à son produit une couleur un peu vive, il peut d'une façon très licite ajouter au vinaigre une certaine proportion de vin jusqu'à couleur désirable.

Dans le second cas, celui du vinaigre de vin rouge, il n'y a lieu que de considérer la décoloration plus ou moins complète du produit fabriqué. La seule pratique qui doit être tolérée est la décoloration de ces vinaigres par le noir animal purifié et très soigneusement lavé. Il n'est pas possible d'indiquer la quantité de noir à employer car elle dépend évidemment de la coloration du produit mis en œuvre ainsi que la coloration du produit que l'on obtient ; généralement les industriels font pour cette décoloration un ou plusieurs essais préalables pour le vinaigre qu'ils veulent ainsi décolorer.

Une pratique qui, paraît-il, s'exécute chez certains vinaigriers, a pour but de décolorer le vinaigre de vin au moyen du lait bouillant, nous ne croyons pas, après consultation d'industriel sérieux, devoir recommander ce mode opératoire.

Enfin il arrive et cela fort rarement heureusement, que le vinaigre de vin obtenu possède une couleur complètement noire ; cette coloration provient presque toujours de ce que ce vinaigre a été logé dans des fûts neufs, sans qu'on les ait au préalable, lavés à l'eau bouillante et avec du vinaigre chaud ; cela peut également provenir du contact du vinaigre avec une partie métallique en fer. Dans ce cas la décoloration

du vinaigre peut se faire comme nous l'avons précédemment indiqué ; le vinaigre ainsi obtenu peut alors être ajouté, à petites doses, à d'autres vinaigres n'ayant pas subi cette coloration, mais comme en général ces vinaigres redeviennent souvent noirs avec le temps, il est préférable pour le vinaigrier consciencieux de ne pas faire rentrer un tel vinaigre dans la consommation ce qui lui procurera une perte peut-être onéreuse, mais qui lui permettra néanmoins de conserver la bonne renommée de sa fabrication.

Le vinaigre de vin est, nous l'avons dit plus haut, toujours trouble lorsqu'il sort des appareils à acétification : ce trouble provient de la présence des substances minérales : à seule fin de le clarifier partiellement tout au moins on se contente généralement de le laisser séjourner dans des foudres ou râpes contenant sur environ la moitié de leur hauteur des copeaux de hêtre qui jouent le rôle de filtre et retiennent les matières en suspension dans le vinaigre. Néanmoins ce filtrage est généralement imparfait et bien que le produit obtenu ainsi soit déjà bien moins trouble, il n'a pas l'aspect désirable pour être livré au commerce.

Le séjour sur ces copeaux est fort long et ne doit pas être inférieur à deux mois, au bout de ce temps, on soutire le vinaigre et on lui fait subir un ou plusieurs collages à la colle de poisson.

La colle de poisson ou ichtyocolle, provient de la vessie aérienne de diverses espèces de poissons nommés accipensers que l'on trouve en quantité assez considérable dans la Volga, en Russie. Le Grand Esturgeon (*Accipenser Huso*) en fournit la plus grande quantité. C'est un poisson de 4 à 5 mètres de long et qui pèse 600 kilogrammes et souvent plus. La Guyanne et la Chine fournissant au commerce de grandes quantités d'ichtyocolle provenant de diverses espèces de poissons à vessies natatoires énormes.

Enfin avec des peaux de raies, des intestins de morue, etc., on prépare une colle de poisson factice. On fait bouillir les intestins dans l'eau jusqu'à division, on concentre les liqueurs puis on les coule sur des plaques de pierres polies. Cette colle se vend en rubans roulés et est offerte comme colle de poisson, mais n'en a pas les qualités. C'est une gélatine qui n'a que les propriétés de la gélatine, aussi elle doit être rejetée par les vinaigriers.

La colle de poisson vraie est constituée par une fibrine spéciale, blanc mat en petite couche et très résistante à la traction. Elle est translucide et paraît constituée par des fibres longitudinales, comme le tissu fibreux. Elle s'applatit sous le marteau et ne se

pulvérise que difficilement, à la façon du cuir. Dans le sens des fibres, on la divise assez facilement.

La colle de poisson est insoluble dans l'eau froide, dans laquelle elle se ramollit sans gonfler. Dans l'eau à 100° elle se divise, gonfle légèrement, et se prend en masse par le refroidissement, sans avoir perdu toutes ses propriétés et sans se transformer en gélatine.

Dans une eau froide acidulée au 10° elle gonfle dans une mesure considérable et prend une consistance de gelée qui permet de renverser le vase qui la contient sans écoulement de liquide. Cette propriété permet d'apprécier la bonne colle de poisson. La colle est d'autant meilleure que cette gelée est plus dense. Ainsi à parties égales de colle et d'eau acidulée, la meilleure colle sera celle qui dans le même temps donnera à l'eau la plus grande consistance.

C'est certainement là un procédé extrêmement commode pour juger rapidement de la valeur comparative de deux collés de poisson.

Son mode d'action dans l'opération du collage n'est pas semblable à celle de l'albumine ou de la gélatine. L'albumine et la gélatine, en effet coagulent en présence de tanin pour former un tannate insoluble qui emprisonne toutes les matières en suspension de liquide et qui produit ainsi la clarification. La colle de poisson qui ne procède pas par les mêmes phénomènes permet de l'employer au collage des liquides ne renfermant pas de tanin ; elle agit en formant dans la masse du liquide un réseau fibreux qui entraîne en se déposant tous les corps insolubles en suspension dans le liquide. Elle forme il est vrai également un précipité dans les liquides contenant du tanin, mais comme elle permet d'agir dans les liquides qui n'en renferment pas, il en résulte une certaine supériorité pour la clarification des vinaigres.

Après cette petite digression sur la colle de poisson voici comme il convient de l'utiliser pour le collage du vinaigre. La colle de poisson est mise dans une petite quantité d'eau froide pendant une heure pour la ramollir légèrement puis on ajoute à l'eau de l'acide acétique ou tartrique en quantité égale à celle de la colle employée ; d'après certains vinaigriers l'acide tartrique est préférable. Après une heure ou deux, on constate que la colle a gonflé au point de dissimuler complètement l'eau et l'on peut à ce moment renverser le vase sans écoulement de liquide. On ajoute alors de nouveau de l'eau, on mélange le tout, la colle gonfle encore ; on opère ainsi jusqu'à ce que la colle soit à consistance telle qu'elle puisse

passer au tamis de crin. Ce résultat ne s'obtient généralement qu'après une douzaine d'heures environ. A ce moment on passe la colle plusieurs fois de suite au tamis pour la diviser le mieux possible ; elle est bonne alors pour le collage du vinaigre. On ajoute à cet effet une certaine proportion de cette colle dans le vinaigre à clarifier, on agite et laisse reposer quelques heures. La quantité de colle ajoutée est variable suivant les cas mais elle est généralement dans les environs de quatre grammes de colle sèche pour un hectolitre de vinaigre.

Indépendamment de ces différentes considérations il en est une autre de la plus haute importance pour le vinaigrier ; c'est la conservation du vinaigre fabriqué. Le vinaigre en général et le vinaigre de vin en particulier est, nous le savons, le résultat d'une fermentation ayant pour but la transformation de l'alcool en acide acétique ; à ce point de vue il est donc sujet comme tous les liquides de fermentation à des altérations ou fermentations secondaires qui peuvent nuire aux qualités du produit obtenu.

Le point essentiel pour le vinaigrier est, comme nous l'avons déjà fait remarquer, la transformation intégrale de tout l'alcool du vin en acide acétique.

Si cette transformation est incomplète l'alcool non transformé subit à son tour des modifications impropres aux bonnes qualités du vinaigre ; si au contraire la fermentation est poussée à l'excès, l'acide acétique formé devient à son tour l'objet de transformations secondaires détruisant le bouquet du vinaigre ; en général cette limite s'obtient facilement par le dosage continu de l'acide acétique formé au cours de l'acétification.

En dehors de ces premiers phénomènes d'altération, il en existe d'autres beaucoup plus importants et qui résultent d'une mauvaise marche dans la fabrication. Nous avons décrit au sujet de la fermentation acétique, la forme particulière que prenait le mycoderma acéti lorsqu'il était submergé. Lorsque ce phénomène se produit il est généralement cause d'une perturbation dans la fabrication : on trouve alors ce mycoderma au fond des cuves sous forme d'amas muqueux et membraneux et qui d'après les auteurs qui s'occupaient autrefois du vinaigre devait constituer la *mère* du vinaigre. On sait aujourd'hui combien cette opinion est erronée et que dans tous les cas on doit éviter cette production particulière.

Il arrive de plus que dans bien des cas le travail de la fermentation se continue bien longtemps après celui de l'acétification proprement dit et il n'est pas rare de voir un vinaigre qui était bien clair lors de

sa fabrication devenir trouble au bout d'un temps plus ou moins long ; ce vinaigre même finit par tomber en putréfaction complète si l'on ne porte pas un prompt remède à ce mal. Pasteur à qui l'on doit l'étude de ce phénomène lui assigne une analogie complète avec le phénomène qui transforme le vin en vinaigre. On peut en effet se demander ce que devient le mycoderma acéti lorsque son travail est effectué ; le plus souvent un changement profond se manifeste dans la structure du mycoderme et il n'est pas rare de le voir tomber au fond du vase ou il ne tarde pas à se reformer quoique péniblement. Mais alors il continue son action et comme le liquide ne renferme plus d'alcool transformable c'est sur l'acide acétique que se porte l'action du mycoderme : il se transforme ainsi en eau et acide carbonique ; de plus les principes étherés qui constituent l'arôme du vinaigre sont également atteints. Le résultat de cette fermentation secondaire a donc pour effet de modifier considérablement le vinaigre au point de vue de sa force et de son arôme et on peut facilement reconnaître ce double phénomène si on débouche un flacon dans lequel le vinaigre trouble accuse ses altérations. Il est donc de première importance pour l'industriel vinaigrier d'obvier à ces inconvénients qui peuvent nuire à la renommée de sa fabrication.

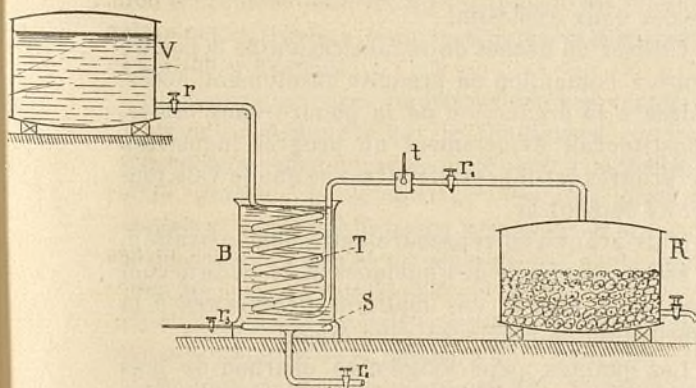
Il existe enfin une dernière altération bien autrement désastreuse pour la vinaigrerie ; c'est la présence des anguillules. Elles étaient autrefois généralement considérées comme utiles à la fabrication ; tandis qu'en réalité elles séjournent dans les couches supérieures du liquide et entravent ainsi le développement régulier du mycoderme. Au point de vue commercial les anguilles ne paraissent pas présenter d'autres inconvénients que celui d'être désagréable au consommateur qui généralement a de la répugnance dans l'usage d'un liquide souillé par de tels animaux. Il est donc urgent à ce double point de vue d'empêcher la production de ces anguillules par un nettoyage constant de cuves d'acétification ; le filtrage et le collage du vinaigre obtenu enlèvent généralement la majeure partie de celles dont on ne peut empêcher la formation ; le restant est absolument détruit par l'opération que l'on fait subir au vinaigre et à laquelle on peut donner le nom de Pasteurisation.

Le seul remède qui permet de remédier à tous ces inconvénients et qui d'un seul coup met le vinaigrier à l'abri de tous ennuis a été indiqué il y a déjà environ 30 ans par Pasteur. Pasteur reconnut en effet de la manière la plus simple que toutes les végétations

qui peuvent s'accoutumer dans le vinaigre y compris même les anguillules sont détruites si l'on porte ce dernier à la température de 55° 60° cent.

Le nombre des appareils créés pour cet usage est assez grand et il est superflu de recommander tel ou tel de ces appareils ; néanmoins si l'industriel vinaigrier possède une chaudière à vapeur (et il est de très grande utilité qu'il en possède une) il pourra sans grands frais installer un appareil à pasteuriser d'une façon très suffisamment parfaite pour son industrie.

Cet appareil se compose d'un bac B contenant de l'eau maintenue à la température de 60-65° par le serpentín de vapeur S possédant les deux robinets R² R³ ; dans ce bac se trouve un serpentín en cuivre étamé intérieurement T qui amène le vinaigre du récipient V au moyen du robinet r. Le passage à travers ce serpentín est réglé de telle manière que la stérilisation complète ait le temps de s'effectuer ; un thermomètre t placé sur le tube de sortie du bac B permet de constater à tout moment la température du vinaigre.



Comme par le fait du chauffage le vinaigre se trouble par suite de l'insolubilité de certains principes dissous, il est nécessaire de le filtrer au sortir de l'appareil ; cette filtration peut s'exécuter simplement au moyen de la râpe R que nous avons décrite ou au moyen de tout autre appareil convenable et dont les modèles sont répandus dans l'industrie de la vinaigrerie.

Après cette série de traitements qui sont forts longs et délicats et exigent de la part du vinaigrier consciencieux une attention soutenue, le vinaigre est marchand ; il ne reste plus qu'à le mettre en fûts et en bouteilles et à l'emmagasiner avant de le livrer au commerce. Ces opérations n'offrent rien de bien particulier à signaler si ce n'est l'observation de

précautions ayant pour but la bonne conservation du produit obtenu. C'est ainsi que les fûts et les bouteilles devront être soigneusement lavés et ébouillantés (de là encore la nécessité d'avoir une chaudière à vapeur) ; de plus l'attention devra se porter encore plus spécialement sur les fûts et tonneaux, et bien s'assurer qu'ils ne sont traversés par aucun clous et que les douves de fond ne soient pas goujonnées avec du fer pour éviter la formation subséquente d'acétate du fer qui donne au vinaigre une couleur noire et un goût repoussant et rend impropre à tout usage le vinaigre ainsi altéré.

Avant de livrer le vinaigre de vin il est bon de le conserver assez longtemps en magasin car il subit, comme le vin du reste, une bonification qui d'ailleurs a déjà été commencée par la pasteurisation.

Comme on peut facilement s'en rendre compte, le travail que l'on fait subir au vinaigre de vin après sa sortie des appareils à acétification ne cède en rien au point de vue de la longueur et de la minutie des opérations à la fabrication de ce vinaigre lui-même. C'est là, évidemment une source de frais assez considérables surtout si ce travail est soigneusement exécuté. Il nécessite de plus la mise en œuvre d'une quantité importante de liquide et cette quantité est si importante qu'un industriel produisant annuellement 1200 hectolitres de vinaigre doit avoir continuellement dans son usine 600 hectolitres en fabrication et 600 hectolitres en magasin. Ce chiffre représente un capital important et certes il serait utile de le diminuer : aussi serait-il désirable de voir prendre naissance à un procédé de fabrication industrielle du vinaigre de vin qui permette de ne pas avoir de si grandes quantités de substances en mouvement, ce qui diminuerait d'autant plus les frais généraux des vinaigriers.

Nous ferons à ce sujet remarquer qu'il n'y a pas lieu de considérer ici les appareils basés sur le procédé allemand avec l'emploi de copeaux de hêtre, car de tels appareils ne peuvent servir qu'à la préparation du vinaigre d'alcool, et pour répondre à nos desiderata, il semble que le procédé qui soit le plus approprié soit celui que nous avons mentionné sous le titre « Procédé Pasteur, appareil Claudon » qui possède malheureusement l'inconvénient de ne pas être récent.

Vinaigre d'alcool. — La suite des opérations que nous venons d'énoncer et qui ont pour but de donner au vinaigre de vins les propriétés et les qualités d'un produit marchand peut également s'appliquer au vinaigre d'alcool. Néanmoins en vertu de l'origine

même de ce vinaigre d'alcool, on peut sans aucun inconvénient réduire la longueur de ce travail, ce qui constitue pour l'industriel une diminution dans les dépenses à effectuer.

Le vinaigre d'alcool, en effet, contient beaucoup moins d'éléments nutritifs que le vinaigre de vin ; la nature des réactions qui se passent pendant le phénomène de l'acétification est par cela même moins complète : il en résulte que le produit est généralement moins trouble que celui obtenu avec le vin. Cela provient également du mode opératoire employé ; nous savons en effet que le vinaigre d'alcool s'obtiennent industriellement par des procédés dont la base est le procédé allemand utilisant les copeaux de hêtre ; ces copeaux de hêtre jouent alors dans ce cas le double rôle de support au mycoderme et de substance filtrante. La clarification d'un semblable vinaigre est donc chose facile et un simple collage est généralement suffisant pour donner un produit bien limpide.

La coloration de ce vinaigre est ici différente de celle des vinaigres de vins ; les vinaigres d'alcool sont généralement incolores ou fort peu colorés, aussi pour leur donner l'aspect qui plaît au consommateur le vinaigrier est-il obligé de recourir à un moyen factice. Le procédé employé couramment consiste à donner aux vinaigres d'alcool la coloration voulue au moyen d'un peu de bon caramel. La préparation et les quantités de caramel à employer n'est guère utile à indiquer et chaque industriel pourra, au moyen de quelques essais préliminaires, connaître la proportion de caramel qu'il faut ajouter à un vinaigre donné pour lui donner la coloration voulue.

La conservation des vinaigres d'alcool est du même ordre d'idées que celle du vinaigre de vin, cependant il est bon de faire remarquer qu'en raison de sa nature il est moins favorable aux fermentations secondaires, et comme d'autre part le vinaigre d'alcool ne se bonifie pas sous l'influence du temps, il n'y a pas lieu de le conserver en magasin, ce qui permet au vinaigrier de le fabriquer suivant ses besoins ; il n'y a donc pas intérêt à lui faire subir la pasteurisation.

Il ressort de ces différentes considérations que le vinaigre d'alcool est d'un travail beaucoup moins difficile que le vinaigre de vin, cela explique, probablement dans une large mesure le développement de sa fabrication ; il possède cependant des qualités bien moins appréciables que celles de vinaigre de vin mais qui sont cependant suffisantes pour les usages journaliers auxquels il est destiné.

De l'utilisation des vapeurs du carbonisage à la préparation de l'éther acétique.

par le Dr TH. CHANDELON.

(Communication faite à la séance de la Section de Liège du 14 mars 1899).

L'emploi, toujours croissant, des poudres sans fumée aura pour conséquence, semble-t-il, l'abandon complet des poudres noires et l'arrêt de leur fabrication dans un avenir plus ou moins rapproché.

Toutes réflexions faites cependant, on doit admettre que cette éventualité n'est pas encore sur le point de se réaliser et que, bien plus, elle ne se réalisera peut-être jamais. En effet, le prix de revient très notablement plus élevé, l'effet plus brisant de la poudre sans fumée ne lui permettront pas d'arriver de si tôt — si jamais elle y arrive — à remplacer la poudre noire dans plusieurs des usages miniers de celle-ci.

Nos poudriers prévoient donc déjà le moment où ils seront forcés de mener de front la fabrication de ces deux explosifs.

Utiliser un déchet de la fabrication de la poudre noire à l'obtention de produits absolument nécessaires à la production de la poudre sans fumée, constituerait évidemment un progrès industriel. Ce progrès est-il possible ? C'est ce que je vais tenter de démontrer.

Mais avant d'entreprendre cette démonstration, il est nécessaire de dire quelques mots, et du déchet que j'ai en vue, et des matières nécessaires à la fabrication de la poudre sans fumée.

Les qualités qu'on exige d'un charbon de bois pour poudres, nécessitent le travail d'essences forestières spéciales et le maintien de conditions particulières à sa fabrication. Aussi le poudrier le produit-il lui-même ; pour lui, l'obtention d'un bon charbon est le but unique de la distillation du bois, tandis que le distillateur de bois considère comme objet principal de son industrie l'obtention des produits retirés des vapeurs condensées.

Cette différence dans le but à atteindre entraîne des différences notables dans la distillation du bois, suivant qu'elle est faite dans une poudrerie ou dans une distillerie de bois. Aussi, lorsqu'on condense les vapeurs du carbonisage d'une poudrerie, obtient-on un acide pyroligneux et un goudron différenciant notablement des produits similaires d'une distillerie de bois. L'acide pyroligneux notamment, plus pauvre en alcool méthylique, et notablement

plus souillé de produits goudronneux et empyreumatiques, est d'un travail plus difficile et, partant, plus onéreux. Aussi les distillateurs de bois le considèrent-ils comme sans valeur et refusent de l'acquiescer.

Le goudron lui-même n'est guère plus favorisé, et l'on a peine à s'en débarrasser.

Voilà pourquoi nos poudriers ne font pas la condensation des vapeurs du carbonisage et les perdent consciencieusement; tout au plus quelques-uns les renvoient-ils sous les foyers pour obtenir ainsi une légère économie de combustible.

Ce sont ces vapeurs, aujourd'hui sans emploi, que je propose d'utiliser à la préparation de l'éther acétique.

Comme on le sait, toutes nos poudres sans fumée modernes sont à base de fulmicoton, et leur préparation consiste (*grosso modo*) dans le malaxage du fulmicoton avec certains dissolvants dans le but d'en obtenir une pâte qui est ensuite laminée. Les dissolvants employés à cet usage sont le mélange d'alcool et d'éther, l'acétate d'éthyle, l'acétone, ces deux derniers réservés au traitement des fulmicotons très nitrés sur lesquels n'agit pas le mélange d'alcool et d'éther.

Or, les expériences balistiques de ces dernières années ont démontré que les meilleures poudres, c'est-à-dire celles qui communiquent à la balle la plus grande vitesse initiale avec une pression moindre, sont précisément à base de fulmicoton nitré au maximum et ne peuvent, par conséquent, être préparées qu'avec l'acétone ou l'éther acétique. On voit de suite l'avenir réservé à ces deux corps dans l'industrie de la poudre!

On conçoit, d'après ce qui précède, l'intérêt présenté par la question suivante :

Est-il possible de produire économiquement soit l'acétone, soit l'éther acétique, au moyen des vapeurs condensées du carbonisage?

Il va de soi que la condensation en elle-même n'offrira aucune difficulté. On pourra adopter soit le système de réfrigérants des distillateurs de bois, soit une colonne remplie de coke dans laquelle arrivent, par la partie inférieure, les vapeurs, et par la partie supérieure, de l'acide pyroligneux provenant d'une opération antérieure; le goudron se dépose, au préalable, dans des barillets longeant les fours et analogues à ceux des usines à gaz.

Dans l'un et l'autre système, les gaz sont envoyés sous les grilles.

J'ai eu l'occasion de voir cette installation dans

une poudrerie, qui l'avait montée dans le but de vendre ou d'utiliser l'acide pyroligneux. Le résultat commercial fut nul, pour les motifs que j'ai dits plus haut.

C'est de cette même usine que j'ai obtenu l'acide pyroligneux qui a servi à mes expériences. Il constitue un liquide noir, à odeur empyreumatique et acétique prononcée, fortement chargé de matières goudronneuses dissoutes, contenant très peu d'alcool méthylique et titrant 14,37 0/0 d'acide calculé en acide acétique.

Fabrication de l'acétone. — L'acétone se prépare industriellement par la distillation sèche de l'acétate calcique, desséché et pulvérisé, connu sous le nom d'acétate gris et contenant 80 à 82 0/0 d'acétate pur.

Le produit de cette distillation est rectifié dans un appareil à colonnes. — A ceux qui désireraient plus de détails, je recommande l'excellent article de Klar, paru dans la *Chemische Industrie*, 1897. Ils y trouveront la technique complète de la distillation des bois durs; de la préparation des divers acides acétiques; de celle de l'alcool méthylique et de l'acétone.

L'acide pyroligneux, dont j'avais l'emploi, ne pût être utilisé à la formation d'acétate gris qu'après plusieurs distillations successives. Or, à chacune de ces distillations, il resta comme résidu, dans l'appareil, un goudron épais retenant une notable proportion d'acide acétique; d'où perte considérable. De plus, la distillation sèche de l'acétate est une opération délicate: le sel ne doit pas contenir de chaux libre, car il y a formation de méthane:

$$\text{CH}_3\text{CO CaO} + \text{CaHO} = \text{CH}_4 + \text{CaCO}_3,$$

d'où diminution dans le rendement; enfin, l'acétone obtenu était encore fortement chargé de produits empyreumatiques très difficiles à éliminer à peu près complètement.

Pour toutes ces raisons, je crois qu'il n'y aurait pas grand avantage à utiliser l'acide pyroligneux des poudreries à la production de l'acétone.

Fabrication de l'éther acétique. — Ici les résultats sont très favorables et l'on obtient économiquement un éther acétique convenant parfaitement, d'après les essais qui en ont été faits, au but auquel il est destiné.

Avant de décrire le mode opératoire auquel je me suis arrêté, je crois utile de rappeler en quelques mots le procédé industriel actuellement en usage. Il est d'ailleurs le décalque complet du procédé des laboratoires et consiste dans la réaction d'alcool à

90 0/0, et d'acide sulfurique pur et concentré à 66° B^é sur l'acétate sodique fondu et sec.

L'appareil consiste en une grande chaudière en cuivre, à double fond, pour pouvoir être chauffée à la vapeur, et munie d'un agitateur; son couvercle, boulonné, porte un tube d'admission permettant, à un moment donné, de faire traverser tout l'appareil par un courant de vapeurs; il porte, en outre, un tube de dégagement qui, par un ajustage mobile, peut être relié soit à la partie supérieure, soit à la partie inférieure d'un serpentin réfrigérant, situé au-dessus de la chaudière.

On met l'agitateur en marche et l'on introduit dans la chaudière, d'abord l'acétate sodique fondu, bien sec et pulvérisé, puis, peu à peu, l'alcool et l'acide; au moyen de l'ajutage, on met la chaudière en communication avec la partie inférieure du réfrigérant, qui fonctionne alors comme un tube à reflux.

La réaction commence et lorsque, après deux ou trois heures, elle se ralentit, on admet la vapeur dans le double fond; on continue à chauffer pendant deux heures jusqu'à ce que la réaction soit terminée. On fait alors communiquer le couvercle avec la partie supérieure du réfrigérant et l'on recueille ce qui distille. Lorsque la distillation est arrêtée, on admet dans l'appareil un courant de vapeurs qui expulse les dernières traces d'éther acétique, ainsi que l'alcool non combiné. Le sulfate sodique est dissous dans de l'eau et éliminé par un robinet de purge.

L'éther acétique est ensuite redistillé sur du carbonate sodique, et l'eau condensée est envoyée à un récupérateur (appareil à colonne) qui récupère l'éther acétique et l'alcool dissous de l'eau.

Le procédé d'essai que j'ai employé consiste à traiter l'acide pyroligneux par un lait de chaux épais, tamisé à travers un tamis à mailles fines et ajouté en proportion telle, que la quantité de chaux qu'il contient surpasse de 1/10 la quantité nécessaire à la neutralisation de l'acide acétique.

Cet excédent de 1/10 a pour but de compenser les erreurs résultant des impuretés de la chaux.

Ce mélange, sans filtration préalable, est concentré au BM jusqu'à ce que son volume soit devenu égal au tiers du volume de l'acide pyroligneux employé. On obtient ainsi une masse très noire, fluide à chaud, et qui, par refroidissement, se prend en pâte presque solide et collante.

D'autre part, je prépare de l'acide sulfovinique, par le mélange d'alcool de 88-90 0/0 et d'acide sul-

furique du commerce, dit acide du glover à 60° B^é— dans toutes mes expériences, l'alcool était à 80 0/0 et l'acide marquait 57,1 B^é. — Leur quantité était calculée dans le rapport de 1 molécule d'alcool par molécule d'acide acétique et de 2 molécules d'acide sulfurique pour 1 molécule de chaux.

L'acide pyroligneux neutralisé et concentré était introduit encore chaud dans l'appareil représenté ci-contre; immédiatement après j'y ajoutais l'acide sulfovinique.

L'appareil se composait d'un grand ballon, placé sur un bain-marie et dont le bouchon, à deux orifices, portait un réfrigérant à boules ascendant et un tube descendant jusqu'aux trois quarts du ballon et servant à y introduire un courant de vapeurs.

Ce réfrigérant était relié à un autre réfrigérant incliné, dont l'extrémité inférieure était ajutée à un tube contenant du chlorure sodique en cristaux. Celui-ci se terminait par un tube plongeant dans un récipient florentin, contenant une solution concentrée de chlorure sodique.

Quelques minutes après l'introduction des mélanges dans le ballon, la réaction commence; lorsqu'elle s'apaise, je chauffe le bain-marie et je maintiens l'ébullition à reflux pendant une heure, puis je cesse d'alimenter le réfrigérant à reflux. La distillation commence, l'éther traverse la couche de cristaux de chlorure sodique où il se déshydrate, et se réunit à la partie supérieure du récipient florentin, d'où il s'écoule dans un flacon. Lorsque la distillation ralentit, je fais passer le courant de vapeurs; la vapeur d'eau condensée se sature de NaCl dans le tube et gagne le fond du récipient florentin; lorsqu'elle y a atteint un certain niveau, elle s'écoule par l'orifice inférieur. J'obtiens ainsi la séparation automatique des deux couches de liquide.

L'éther acétique brut s'est débarrassé de la majeure partie de l'alcool et d'acide en traversant la solution de chlorure sodique.

On le débarrasse de ce qu'il contient encore d'acide acétique, d'acide sulfureux et d'alcool, par agitation avec un lait de chaux, et on le rectifie dans un appareil Henninger en ne recueillant que ce qui passe entre 74-76° C.

Le rendement moyen de quatre opérations ayant porté chacune sur deux litres d'acide pyroligneux à 14,37 0/0 et consommé :

255 grammes.	alcool à 88°.
689 id.	H ² SO ⁴ à 57,1 B ^é .
141 id.	CaO.

fut de 333 grammes d'éther acétique, densité 0,8903 à 20° C.

La dépense en eau pour expulser l'éther par la vapeur a été de 327 grammes.

Les deux extrêmes dans la production de l'éther sont 326 et 344 grammes. Les deux extrêmes dans la dépense de vapeur sont 308 et 360 grammes.

Je crois utile de revenir sur certains détails de cette opération.

Filtration. — Je ne filtre pas le mélange d'acide pyroligneux et de chaux avant sa concentration. Le motif réside en ce fait que la filtration est excessivement lente et pénible, même à la toile, et que, par suite, elle occasionnerait bien des ennuis et des frais lors de l'application industrielle. Elle est d'ailleurs parfaitement inutile. Les rendements, en effet, sont approximativement les mêmes; ainsi, dans une expérience où le liquide fut filtré, puis traité sans évaporation préalable, le rendement a été de 68 grammes par litre, tandis qu'il fut de 77 grammes dans une autre expérience, faite sans filtration ni évaporation préalables.

Concentration. — Les chiffres que je viens de citer indiquent déjà que l'on obtient de l'éther acétique sans concentration préalable de l'acide pyroligneux, mais, on le voit, ce rendement est mauvais.

Le liquide concentré à réduction de 1/2 volume donne 137 gr. 4, — 137 gr. 4, — 126 grammes, soit en moyenne 133 gr 6 par litre;

Concentré à 1/3 v., il donne par litre : 168, — 164,7 — 163, soit en moyenne 166,7.

Concentré à siccité, il abandonne une masse compacte, impossible à pulvériser, difficilement attaquable, et d'un rendement mauvais : 110 grammes par litre pour un seul essai.

Préparation isolée de l'acide sulfovinique. — Dans un essai, l'alcool et l'acide sulfurique furent ajoutés successivement à la masse pyroligneuse. La réaction devient immédiatement tumultueuse et une grande partie du contenu du ballon fut projetée à travers les réfrigérants jusque dans le tube à chlorure sodique et le récipient florentin.

Emploi du chlorure sodique. — Cet emploi est basé sur ce fait, que la solution concentrée de chlorure sodique dissout très peu l'éther acétique tandis que l'eau pure en dissout environ 6 0/0.

Il me semble inutile d'indiquer avec quelle facilité cet appareil pourrait être transformé en appareil industriel.

Le prix de revient de l'éther acétique préparé par

ce procédé est de fr. 0,97 le kilogramme. Dans ce prix de revient interviennent seulement les prix des matières premières, et la dépense en charbon; le prix de l'alcool a été diminué d'une remise des droits de 64 francs à l'hectolitre par 50°.

Si l'on obtenait la réduction complète des droits sur l'alcool, le prix de revient du kilogramme d'éther acétique descendrait à fr. 0,20.

L'INDUSTRIE DES SCHISTES

L'industrie des schistes bitumineux date en France de 1830, elle est née des recherches faites sur ce sujet par Laurent Reichenbach; en 1839, Selligue parvient à épurer les huiles brutes, précédant ainsi de quelques années l'industrie similaire qui allait s'établir en Ecosse. Malheureusement pour cette découverte, comme pour tant d'autres, engendrées sur notre sol français, le plus grand profit n'a pas été pour nous, mais pour l'étranger.

Tandis qu'en effet, on a distillé en France, en 1897, 200.000 tonnes de schistes bitumineux produisant 10.200 tonnes d'huiles brutes et représentant une valeur de 1.174.000 francs, en Ecosse on distillait 2.259.000 tonnes de schistes représentant une valeur de 14 millions de francs environ!

Nous n'exploitons les schistes bitumineux que dans quatre départements : Saône-et-Loire, Allier, Puy-de Dôme et Basses-Alpes. Dans les deux premiers départements, l'industrie est localisée en un seul point. Pour Saône-et-Loire, dans le bassin d'Autun, dont les extractions datent de 1862; pour l'Allier, dans le bassin de Buxières-les-Mines ou de l'Aumance dont les exploitations ont été ouvertes en 1858.

Les deux derniers départements ont une extraction insignifiante, 1.500 tonnes à peine, et les schistes ne sont pas utilisés pour la production de l'huile.

Les schistes bitumineux appartiennent au terrain permien. Dans le bassin d'Autun, l'épaisseur des couches exploitées est de 2 mètres à 2 mètres 50, sauf dans l'exploitation des Télots, où la couche n'a qu'un mètre environ, mais elle offre l'extrême avantage de contenir 0 mètres 25 d'épaisseur d'un schiste très riche en produits gazeux, donnant à la distillation un gaz très éclairant, employé pour augmenter la puissance éclairante du gaz de

houille, qualité de schiste appelé *boghead*, parce que ses propriétés ont été découvertes en premier dans les gisements d'Ecosse. A Buxières-les-Mines, les schistes s'exploitent en même temps qu'une couche de houille permienne, de médiocre qualité du reste, mais qui offre cet avantage d'être située près de la couche de schiste, de sorte que les deux exploitations sont simultanées et se font par les mêmes puits. Ces puits ont 100 à 200 mètres de profondeur; on exploite donc, en général, près de l'affleurement des couches, sur les bords du lac permien; là est peut-être la raison pour laquelle les schistes sont de moins bonne qualité, d'une richesse bien inférieure à ceux d'Ecosse. A Buxières, la couche de houille permienne a une épaisseur de 1 m. 50 et les schistes 1 mètre à 1 m. 30.

Procédés employés pour la distillation des schistes bitumineux.

Les schistes, au sortir de la mine, sont distillés; le produit de cette distillation donne l'huile brute. Les produits gazeux incondensables qui se dégagent en même temps sont ou brûlés à l'air libre ou employés pour le chauffage des générateurs des cornues de distillation. Une fois distillés, les schistes qui contiennent encore 8 à 10 0/0 de matières carbonifères sont utilisés pour le chauffage des cornues elles-mêmes, ou jetés, si l'on considère que le procédé de distillation les a complètement épuisés.

Il y a deux grands procédés de distillation :

1^o Le procédé français, qui consiste à distiller les schistes, à basse température, dans des cornues en fonte.

2^o Le procédé écossais, par lequel on distille le schiste à une température beaucoup plus élevée dans des cornues mi-partie en fonte, mi-partie en maçonnerie, en introduisant, au cours de l'opération, une certaine quantité de vapeur d'eau.

Dans le procédé français, le schiste séjourne 24 heures dans la cornue; lorsqu'il est distillé, il tombe encore incandescent sous la cornue, dans un bas foyer où il achève de brûler, grâce à l'oxygène de l'air, les parties de carbone qu'il contient; la chaleur qui s'en dégage sert à la distillation d'une nouvelle charge. On n'use donc ainsi, pour la distillation, aucun combustible étranger.

L'huile lourde qui sort des cornues à l'état de vapeur va se condenser dans un serpentin refroidi par un courant d'eau.

Les gaz non condensés sont brûlés à l'air ou

mieux sous un générateur destiné à fournir la vapeur nécessaire aux machines de l'usine. La distillation est intermittente.

Dans le procédé écossais, le schiste est chargé dans une cornue ayant la forme d'un petit haut fourneau de 8 à 9 mètres de haut dont la partie supérieure est en fonte et la partie basse en maçonnerie. Le chauffage se fait à la circonférence dans des carnaux où viennent brûler et circulent les gaz incondensables provenant de la distillation elle-même où des gaz provenant d'un gazogène spécial placé dans le massif même des cornues et alimenté à la houille. La température, grâce à la paroi en maçonnerie de la partie inférieure, est poussée à 800 ou 1000 degrés. Pendant toute la distillation on introduit de la vapeur d'eau dont l'action paraît aider à la formation des hydrocarbures et servir à fixer l'azote que contient le schiste en le transformant en vapeurs ammoniacales que l'on pourra ensuite récupérer.

La distillation est continue, le schiste séjourne trente-six heures dans la cornue.

La condensation de l'huile lourde et de vapeurs ammoniacales mélangées de vapeurs d'eau se fait à l'intérieur de vastes jeux d'orgues refroidis par l'air ambiant ou par une pluie d'eau que l'on fait tomber à la partie supérieure.

Le procédé de distillation écossais n'était pas appliquée en France en 1893. A cette époque, le Ministre du Commerce, voulant se rendre compte de l'état des schistes en France et à l'étranger, confia une mission à M. Chesneau, ingénieur en chef des mines, qui, dans un remarquable rapport, publié aux *Annales des mines*, mit en lumière les différences qui existaient entre nos procédés français et ceux employés en Ecosse, et prouvait la supériorité de ces derniers en montrant que le procédé français donnait à cette époque un rendement de 5 litres 45 d'huile brute par hectolitre de schiste distillé sans sous-produits, tandis que les procédés écossais donnaient un rendement de 120 litres pour 1.000 hectolitres de schistes et des sous-produits consistant en sels ammoniacaux et en paraffine.

Le schiste écossais paraît, il est vrai, beaucoup plus riche; mais, toutes choses égales d'ailleurs, les procédés suivis en Ecosse donneraient encore avec les schistes français un rendement supérieur.

Nos industriels entrèrent pour la plupart courageusement dans la nouvelle voie, certains même ont transformé complètement leurs usines pour se

mettre au système écossais, dépensant pour cela des sommes relativement considérables.

Les usines de Saint-Hilaire et du Méglin, dans l'Allier ont été complètement transformées, les vieux bâtiments abandonnés ou abattus. Ce sont des usines neuves, où la dépense de constructions s'élève par usine de 700.000 fr. à un million.

Dans le bassin d'Autun, les usines des Télots et de Ravelon ont adjoint à leur installation des batteries de cornues écossaises.

La loi du 1^{er} juillet 1893 abaissant les droits de douane de 25 fr. à 12 fr. 50 pour 100 kilogrammes sur les pétroles raffinés et de 18 fr. à 9 fr. par 100 kilogrammes sur les pétroles bruts, avait amené dans l'industrie de nos huiles minérales françaises un trouble considérable.

Juste au moment où toutes nos industries recevaient une protection nécessaire à leur existence et à leur développement, l'industrie des huiles minérales françaises voyait, au contraire, diminuer ses garanties contre la concurrence de son puissant rival le pétrole. Pour remédier à cet inconvénient, le Ministre du Commerce s'engageait alors à proposer un projet de loi ayant pour objet d'accorder, sous forme de primes, des encouragements à l'huile de schiste ; et, conformément à cette promesse, le Gouvernement déposait le 6 juillet 1893, un projet de loi tendant à accorder pour une durée de six années, aux extracteurs de schistes bitumineux, des primes destinées à la fabrication d'huiles de schistes propres à l'éclairage. Ces primes devraient être fixées au prorata des quantités d'huiles brutes fabriquées, sans qu'en aucun cas la prime allouée puisse être supérieure à 3 francs par hectolitre d'huile brute, et le montant annuel dépasser 300.000 francs. Ce projet de loi fut adopté le 30 décembre 1893 et a pris fin le 27 juillet 1899.

En présence de cette échéance, un certain nombre de députés ont déposé un projet de loi tendant à la prorogation des primes, dans les mêmes conditions que celles accordées par la loi de 1893, pour une nouvelle période de six années. Nous espérons que la Chambre adoptera ce projet.

Nouveaux ciments de laitiers à haute résistance et à prise instantanée

Depuis longtemps déjà, dans les usines métallurgiques, on se préoccupe d'utiliser les laitiers des

hauts fourneaux et de rendre rémunératrice la vente de ces résidus, moyennant un traitement préalable, peu coûteux. On sait que les laitiers sont des scories terreuses obtenues dans le travail des minerais métalliques et particulièrement des minerais de fer.

On les emploie dans beaucoup de localités pour en faire des briquettes ou des dalles, en les moulant au sortir du haut fourneau.

Déjà, en 1838, M. Gaultier de Claubey proposait de diminuer la fragilité de ces matières vitreuses, en les soumettant à un refroidissement très lent, et conseillait d'utiliser pour ce recuit les chaleurs perdues des hauts fourneaux.

Depuis, quelques inventeurs ignorant ces précédents, ont pris des brevets, pour le moulage des laitiers sous forme de pavés — Obtenant ainsi des blocs de formes très régulières, d'ailleurs d'une résistance supérieure à celle des pavés de grès ordinairement employés.

Dans ces dernières années, on a utilisé surtout les laitiers des hauts fourneaux pour la fabrication de ciments, qui ont de grandes qualités de résistance.

Jusqu'ici, pour obtenir ces ciments, on se contentait de broyer à froid, avant et après mélange, ou après mélange seulement, le laitier granulé sec ou humide et de la chaux éteinte ou non.

Nous croyons intéressant de noter un nouveau progrès accompli et de donner communication d'un procédé que la Société Française des Hauts Fourneaux de Champigneulle, vient de mettre en œuvre dans ses usines de l'Est. Ce procédé permet d'obtenir des ciments très résistants, à prise instantanée.

Le laitier de hauts fourneaux employé est un laitier produit en allure chaude, et ayant la composition suivante :

33 à 36	pour 100	de Silice.
39 à 45	»	de Chaux.
15 à 22	»	d'Alumine.
0,5 à 1,5	»	d'Oxyde de fer.
0,0 à 0,5	»	d'Oxyde de manganèse.

Le laitier, à sa sortie du haut fourneau est refroidi brusquement dans un courant d'eau très froide, ou dans un bassin contenant de l'eau à basse température.

Le sable de laitier humide ainsi obtenu est aussitôt mélangé à de la chaux éteinte, dans les proportions suivantes :

1. Si la chaux employée est de la chaux grasse,
25 à 30 parties de chaux,
75 à 70 parties de laitier granulé, déduction fait
de sa teneur en eau,
2. Si la chaux est de la chaux hydraulique,
35 à 50 parties de chaux,
65 à 50 parties de laitier granulé, déduction faite
de sa teneur en eau.

Ce mélange est additionné de la quantité d'eau nécessaire pour former un mortier consistant, quand le laitier granulé est poreux et ne contient pas suffisamment d'eau. — Il est ensuite rendu aussi intime que possible, en le faisant passer dans un appareil à fabriquer le mortier, tonneau ou broyeur.

A sa sortie du malaxeur, le mortier est coulé en plaques sur une aire pavée, où il est abandonné à lui-même, pendant deux ou trois jours, — et en tous cas pendant un temps suffisant pour qu'il acquière une dureté permettant de le concasser, sans le réduire en blocs trop petits. Les morceaux obtenus sont mis ensuite dans des fours à cuve, reverbère à alandiers ou d'autres.

La température à laquelle ce mélange est soumis doit varier du rouge sombre au rouge vif, suivant la rapidité de prise qu'on veut donner au ciment. La matière calcinée est broyée finement à l'aide de meules, ou mieux de broyeurs à boulets gros ou petits, qui donnent une matière d'une finesse régulière, n'ayant pas besoin d'être blutée.

On obtient ainsi, suivant la température de la cuisson, des ciments dont la prise peut être instantanée, on peut avoir la durée ordinaire des ciments de Vassy, avec une résistance bien supérieure.

Pour fabriquer des ciments de prise moins rapide, il faut broyer finement, de la même façon, un mélange dont la composition est la suivante :

1. La matière calcinée dont il a été question ;
2. Le laitier granulé de haut fourneau dont nous avons donné la composition, ce laitier étant préalablement desséché à haute température.
3. De la chaux éteinte, grasse ou hydraulique.

On peut employer de la chaux vive au lieu de chaux éteinte — à condition toutefois du d'ajouter laitier granulé humide, au lieu de laitier granulé sec.

Dans ce mélange, la proportion entre la chaux et le laitier granulé doit être déjà indiqué pour préparer la matière calcinée.

En faisant varier la température de cuisson de la matière calcinée, et les proportions des éléments

du mélange, on obtient un ciment de la durée que l'on se propose d'avoir.

LA FABRICATION INDUSTRIELLE DES CHARBONS A ARC

La fabrication industrielle des charbons à arc devient de plus en plus une question à l'ordre du jour ; précédemment l'utilisation de ces charbons ne résidait que dans la production de l'éclairage au moyen des lampes électriques à arc, mais depuis l'application des forces électriques aux usages chimiques, depuis l'emploi du four électrique, cette fabrication est devenue rapidement d'une importance telle qu'il est permis d'envisager la préparation de ces charbons comme étant une industrie toute particulière.

Ces charbons en effet doivent posséder des propriétés spéciales, dureté, conductibilité, etc., qui sont autant de facteurs que l'on doit envisager lors de leur préparation.

Actuellement cette fabrication s'exécute de la façon suivante :

Elle comporte trois opérations :

- I. Préparation du charbon.
- II. Confection de la pâte et des crayons.
- III. Cuisson de la pâte.

Préparation du charbon. — La matière première dont on se sert généralement est du graphite ou charbon de cornues à gaz ; ce charbon que l'on trouve le long des parois des cornues à gaz n'est pas absolument pur, il est couvert d'une sorte de gangue renfermant des silicates du côté adhérent à la paroi de la cornue et de coke sur la partie tournée à l'intérieur. Comme le charbon employé doit être pur, il faut le débarrasser avec soin de ces impuretés : cette opération se fait au marteau et sous la conduite d'un contremaître expérimenté qui juge de ce qui doit être pris ou rejeté de la fabrication.

Cette opération est très difficile à exécuter et le charbon est si dur que l'on est obligé d'aiguiser les couteaux toutes les heures ; du reste ces couteaux ne servent qu'une journée.

Les morceaux de charbon utilisables sont alors réduits en grains de la grosseur d'une noisette par une machine composée en principe de deux mâchoires animées de deux mouvements. Les grains obtenus sont broyés sous des meules de fer verticales qui l'amènent à un résultat de division beau-

coup plus grand on le tamise ensuite de façon à avoir une farine analogue, sauf la couleur, à celle des meuniers.

Toutes ces opérations à cause de la dureté du charbon ont introduit beaucoup de fer qui est alors enlevé magnétiquement par deux mâchoires très vigoureuses. On est alors en possession d'une poudre excessivement fine, et exempte de toute matière étrangère, qui va servir à la confection de la pâte à crayon en la mélangeant de goudron.

Confection de la pâte. — La composition de la pâte varie suivant que l'on fabrique des crayons pour courants alternatifs ou pour courants continus. Dans ce dernier cas il y a une différence dans les compositions des crayons positifs ou négatifs. La pâte des charbons pour courants alternatifs est beaucoup plus tendre.

Le goudron est malaxé chaud avec le charbon et l'opération entretient la température, elle dure jusqu'à ce que la masse se couvre de perles grises. Les malaxeurs très robustes peuvent être mis en mouvement dans les deux sens et peuvent à volonté continuer à tourner tout en déversant.

A la sortie du malaxeur la pâte est à nouveau broyée sur des meules analogues aux précédentes jusqu'à ce qu'elle ait le degré de consistance voulue, après quoi on la pilonne fortement de façon à obtenir un boulet qui fournira 275 mètres de crayon de 10 m/m de diamètre. Ce boulet est introduit dans un récipient d'une résistance énorme, comparable à un canon qui pivotant sur un axe vertical se charge par la culasse et possède à son ouverture une filière. Une presse hydraulique exerce une pression de 250 kgr par centimètre carré qui oblige la pâte à sortir par la filière et produit ainsi un long crayon que l'on coupe à la longueur voulue.

En changeant la filière on fait obtenir des crayons de tous diamètres et de toutes formes, homogènes ou percés d'un trou qu'on remplira d'une pâte beaucoup plus tendre pour faire des charbons à mèche.

Sortis de la filière, les charbons sont marqués, brossés avec soin et on en fait de paquets hexagonaux que l'on porte à la cuisson.

Cuisson de la pâte. — La cuisson est l'opération la plus délicate et qui doit être la mieux conduite; c'est sur elle et sur la composition de la pâte que reposent les secrets de la fabrication.

Cette cuisson se fait à haute température et est très longue; le four dans lequel se fait cette opé-

ration et un four genre Hoffmann mais chauffé par le gaz d'air produit par un vaste gazogène Siemens. Ce four contient vingt-quatre chambres et la combustion avance d'une chambre chaque jour, il faut donc vingt-quatre jours pour que la combustion revienne dans la même chambre.

Le four étant disposé en rectangle, deux carneaux partent du gazogène, longent les deux grands côtés du rectangle et sont mis en communication avec chaque chambre par des conduits secondaires munis de valves permettant de régler l'introduction des gaz chauds. Chaque chambre est en outre mise en communication avec une grande cheminée d'appel par des carneaux munis de valves.

Chaque chambre est munie de deux regards et d'une ouverture cintrée formant porte où l'on introduit les matières à cuire et qui permet ensuite de défourner les objets après la cuisson.

La manœuvre de ce four s'exécute de la même manière que celle du four Hoffmann.

L'air entre par la chambre défournée et passe dans les chambres voisines contenant des matières qui ont été cuites; de cette manière il s'échauffe de plus en plus tout en refroidissant les matières et il arrive ainsi à 1.600° dans la chambre où est introduit le gaz d'air; la combustion se fait et les produits gazeux se refroidissent en passant dans les autres chambres tout en élevant la température des matières à cuire jusqu'à la chambre qu'on vient de charger, puis il s'échappe par la cheminée d'appel.

Deux ouvriers, un de jour et un de nuit suffisent largement pour assurer le fonctionnement de ce four et du gazogène.

Les crayons de charbon sont placés à l'intérieur de creusets cylindriques en terre réfractaire que l'on bouche par de la poussière de mauvais charbon; on place ces creusets en ordre dans les chambres de four où ils subiront la cuisson.

Les creusets sont fabriqués à l'usine même au moyen d'argile malaxée avec des débris de creusets finement broyés, le tout est mouillé dans une caisse où l'on place alternativement des couches d'argile et de débris de 5 cm. d'épaisseur. Le tout est malaxé et après avoir été confectionné, le creuset est cuit dans le grand four servant à la cuisson des charbons.

Les crayons de charbons sortant du four sont coupés exactement à la longueur voulue, les bouts sont taillés, certains sont mêmes cuivrés galvani-

quement et après avoir été classés, mis en paquet, ils sont livrés à l'industrie.

Pour les charbons à mèche dont nous avons parlé, on introduit la pâte tendre dans les crayons sortant du four et on refait subir à ces crayons une cuisson de douze heures.

Les crayons ainsi obtenus et que l'on rencontre journellement dans le commerce et l'industrie exigent d'après les fabricants leur passage dans dix-sept mains d'ouvriers pour être transformés de graphites à la forme qu'ils possèdent et qui sert à leur utilisation.

EXTRACTION INDUSTRIELLE DU CAOUTCHOUC

L'extraction du caoutchouc, suc laiteux de certaines plantes tropicales, se fait généralement au moyen d'un procédé très grossier qui consiste à pratiquer des fentes dans l'écorce de ces plantes et à recueillir la sève qui s'écoule de ces incisions. Cette pratique tout à fait primitive peut s'exécuter plusieurs fois sur la même plante mais au détriment de la vitalité de celle-ci, car le travail épuise l'arbre qui ne tarde pas à mourir.

Cet arbre mort contient cependant encore une certaine proportion de caoutchouc que l'on ne peut ainsi obtenir et qui constitue une perte sèche pour cette industrie.

Il était donc nécessaire d'imaginer un procédé d'extraction de caoutchouc permettant de récupérer cette partie de caoutchouc perdue et la chose vient d'être résolue depuis peu.

M. Deiss a, en effet, dans une récente séance de l'Académie des sciences, proposé un nouveau procédé d'extraction du caoutchouc qui permet de remplacer l'ancien procédé primitif par une technique nouvelle et tout à fait industrielle.

Voici en quoi consiste ce nouveau procédé.

Après avoir, par un moyen mécanique approprié, brisé plus ou moins, pour accélérer l'opération, les écorces qui contiennent environ 5 0/0 de leur poids de caoutchouc, on traite ces écorces par un acide approprié, de préférence l'acide sulfurique à 50° B. environ, susceptible de décomposer la partie ligneuse de la matière première sans en attaquer ou altérer le caoutchouc. Cette opération se fait dans un bac ou autre récipient approprié construit et disposé d'une manière quelconque en vue de rendre l'opération aussi facile que possible.

Après que la matière première a séjourné dans l'acide pendant le temps nécessaire pour que la partie ligneuse soit suffisamment décomposée (environ 5 à 6 jours) il ne reste plus qu'à séparer celle-ci du caoutchouc pur qui y est mélangé. Le moyen employé de préférence à cet effet, consiste à faire passer la matière après avoir laissé égoutter l'acide, et après l'avoir lavée à l'eau, entre les cylindres d'un laminoir sur lesquels tombe un jet continu d'eau chaude qui dilue la partie ligneuse et en forme une boue qui est entraîné par l'eau.

Le caoutchouc, au contraire, se réunit et s'agglomère sous la pression des cylindres, et après quelques passages successifs au laminoir on recueille la totalité du caoutchouc naturel aggloméré en plaques et absolument pur.

L'acide qui a servi à une première opération est recueilli et régénéré par décantation et concentration dans des appareils appropriés. Cet acide sert donc pour ainsi dire indéfiniment, attendu que dans ce procédé l'acide ne forme aucune combinaison chimique, mais retrouve toutes ses propriétés après sa concentration.

Ce procédé est également utilisable pour l'extraction de la gutta percha.

A propos de la gutta-percha, il convient également de citer l'intéressante note de MM. Dybowski et G. Fron dont M. G. Bonnier a rendu compte à l'Académie des sciences sur une nouvelle plante à gutta-percha originaire du nord de la Chine et cultivée au Jardin colonial de Paris.

On sait, en effet, que la gutta devient de plus en plus recherchée dans les industries électriques où cette substance ne s'obtient actuellement que par des arbres spéciaux et croissant dans l'archipel de la Sonde, c'est-à-dire dans une situation géographique très limitée, ce qui en rend le prix très élevé.

La découverte de MM. Dybowski et Fron serait à ce point d'une importance industrielle capitale puisque la plante dont ils ont fait l'étude serait susceptible d'être acclimatée sous des régions tempérées.

Il s'agit d'une plante étudiée en 1892 par MM. Olivier et Weiss, sous le nom d'*Encomia ulmoides* ces auteurs qui ne possédaient que peu de substance ne purent faire de cette plante une étude détaillée, cependant ils remarquèrent la présence dans les divers organes de la plante, de vaisseaux lactifères.

MM. Dybowski et Fron étudiaient alors spécia-

lement ce suc lactifère et appliquèrent à cette plante le traitement recommandé par M. Jungfleisch pour l'extraction de la gutta-percha ils obtinrent ainsi une proportion de gutta-percha de 27,34 0/0 des fruits employés; cette gutta fut ensuite essayée pour ses propriétés et fut reconnue de bonne qualité.

Outre ces avantages cette plante fut ensuite essayée au point de vue de son acclimatation et les auteurs obtinrent des résultats si encourageants que des essais de culture de *Encomia ulmoides* sont en ce moment exécutés dans l'Annam, le Tonkin et dans le nord de l'Afrique.

REVUE TECHNOLOGIQUE FRANÇAISE

Huile du Tonkin.

Le bulletin de la Chambre de commerce de Paris, publie les rapports suivants de M. Milliau, sur des échantillons de graines oléagineuses et d'huile de provenance du Tonkin et des provenances méridionales de la Chine et de l'huile d'*Elacococca* qui fait déjà l'objet d'un article de M. Ferdinand Jean dans la *Revue de Chimie industrielle*.

Huile extraite de la graine de l'arbre annamite « Louc Muc ». — La graine épuisée avec l'éther de pétrole a donné 36 pour 100 d'huile.

Cette huile, fortement colorée, très visqueuse, très soluble dans les dissolvants habituels, a la propriété toute particulière d'être très soluble dans l'alcool; elle s'y mélange en toutes proportions, tandis que toutes les autres huiles végétales, sauf l'huile de ricin et l'huile de croton, qui s'y dissolvent facilement à froid, y sont presque insolubles.

Point de solidification des acides gras 12°5 centigr.

Rendement total en glycérine . . . 9.02 pour 100

L'indice d'iode 87 est celui des huiles végétales légèrement siccatives, il se rapproche des huiles d'olive et de celui des crucifères.

L'huile de « Louc Muc » ne présente pas des propriétés suffisamment caractéristiques pour lui attribuer, au point de vue industriel et commercial, des applications particulières autres que celles auxquelles sont affectées les huiles déjà connues, dont la composition chimique se rapproche de la sienne, telles que les huiles crucifères de colza, navette, rabette, raifort et iamba.

Sa propriété de se dissoudre complètement dans l'alcool doit être rappelée.

Huile de bois (wood oil) provenant des provinces méridionales de la Chine. — L'huile de bois est d'un beau jaune d'or, clair, et possède une odeur particulière rappelant le jambon fumé.

Pâteuse, épaisse sans se solidifier à la température de 10 degrés centigrades au-dessous de zéro, sa viscosité, à la température ordinaire, rappelle celle de l'huile de ricin.

Soluble dans les dissolvants habituels, elle ne se dissout dans l'alcool et à la température de +28 degrés centigrades, que dans la proportion de 3,5 pour 100,

Elle est facilement saponifiable.

Soumise aux différents réactifs du procédé Cailletet ou du procédé Milliau, cette huile présente particulièrement ce caractère que, traitée par l'acide sulfurique, elle reste claire; mais chaque goutte d'acide produit un globule noir tombant au fond du tube et augmentant de volume après ébullition.

Densité 0,9419

Acides gras fournis par 100 gr. d'huile. 95,44

Point de solidification des acides gras . 39°5 centigr.

Indice d'iode des acides gras 129

Rendement en glycérine 9,70 p. 100.

Après des considérations de chimie pure sur les acides gras hydroxylés de l'huile de bois, M. Milliau conclut que le caractère spécial de ces acides gras de s'anhydriquer facilement, rapproché de la propriété également caractéristique de cette huile de se solidifier, de se résinifier avec une facilité extraordinaire, lui assigne un emploi très important dans l'industrie des vernis.

De l'examen des acides gras dont les sels de plomb sont insolubles dans l'éther sulfurique, il résulte que l'huile de bois, qui donne, comme on l'a vu plus haut, 95,44 pour 100 de ceux-ci, contient chacun dans la proportion suivante :

Acides palmétique-stéarique 15 p. 100

Acides oléique-linoléique 43 —

Acides spéciaux liquides ayant un indice

d'iode de 87 et dont les sels de plomb

sont insolubles dans l'éther. 42 —

M. Milliau considère que ces acides spéciaux sont de l'acide oléomargarique, dénomination donnée par Cloez à l'acide gras de même indice d'iode et provenant de l'huile extraite des graines de l'*Elacococca vernicia* (euphorbiacées) ou arbre à huile de la Chine et de la Cochinchine.

Applications industrielles. — Savonnerie. — L'huile de bois, qui s'empâte brusquement, donne un savon jaunâtre, à grains fins, très dur, d'une odeur peu agréable (*sui generis*), qui ne pourrait rendre de services que dans l'industrie.

Fabrication des vernis. — Le grand pouvoir siccatif de cette huile la désigne comme susceptible de rendre des services considérables dans la fabrication des vernis gras, concurremment avec l'huile de lin et même en remplacement de celle-ci.

Tandis que l'huile de lin, exposée pendant plusieurs heures à l'étuve chauffée à 105° d'une façon absolument comparative avec l'huile de bois, ne change presque pas sa viscosité primitive, celle-ci se sèche complètement ; l'augmentation de poids est plus rapide.

M. Milliau, insistant sur les résultats comparatifs obtenus par divers réactifs chimiques ou par l'exposition à l'air et à la chaleur, termine ainsi son rapport :

« L'huile de bois possède des propriétés remarquables, qui demandent à être connues par nos industriels (fabricants de vernis et de couleurs).

« L'huile de bois est, en effet, appelée à rendre d'immenses services comme huile siccatrice.

« L'acide oléo-margarique, que cette huile renferme, la rend éminemment siccatrice et place l'huile de bois de beaucoup au-dessus des huiles siccatives connues.

« Il y a dans cette voie des essais très importants à faire ».

Huile de bancoulie provenant du Tonkin. — L'huile de bancoulie, soumise à l'examen de M. Milliau, est claire, d'un beau jaune d'or, possédant une odeur particulière.

Assez fluide à la température ordinaire, elle devient, soumise à la température de 10° degrés au-dessous de zéro, très épaisse, pâteuse, sans se solidifier.

Soluble dans les dissolvants habituels, elle ne l'est dans l'alcool absolu que dans la proportion de 6 p. 100 de son poids.

Traité par l'acide sulfurique, l'huile reste claire, mais chaque goutte d'acide produit un globule noir tombant au fond du tube et augmentant beaucoup de volume à l'ébullition.

Densité 0,9397

Acides gras fournis par 100 gr. d'huile. 95,40

Point de solidification des acides gras . 31°

Indice d'iode des acides gras . . . 132

Rendement en glycérine . . . 8,72 p. 100.

Les constatations précédentes indiquent l'analogie que peut présenter cette huile avec l'huile de bois.

Les autres essais chimiques ou physiques, auxquels il a été procédé, accentuent encore cette analogie et notamment au point de vue de l'existence de l'acide oléo margarique dans l'huile de bancoulie ; les résultats obtenus sont généralement peu différents de ceux donnés par les essais sur l'huile de bois.

Pour l'huile de bancoulie, comme pour l'huile de bois, nous ne pouvons qu'insister fortement sur les services que cette huile est appelée à rendre dans l'industrie des vernis gras.

Le pouvoir siccatif de l'huile de bancoulie est encore plus prononcé que celui de l'huile de bois.

Il serait très intéressant et très utile d'attirer l'attention des fabricants de vernis et de couleurs sur l'emploi de cette huile.

Il y a dans cette branche des essais très importants à faire et notre industrie y trouvera certainement un aliment considérable.

Le dosage électrolytique du fer

Par S. AVERY et B. DALES

Lorsque le fer est déposé électrolytiquement d'après la méthode de Classen, c'est-à-dire en employant une solution de sel ferreux additionnée d'oxalate d'ammoniaque, le métal obtenu contient de 0,05 à 15 p. 100 de carbone. Les résultats obtenus sont cependant très exacts, car il reste en solution une quantité correspondante de fer.

Lorsqu'on emploie la méthode de Smith (sel ferreux additionné de citrate de soude et d'acide citrique) le carbone précipité avec le fer varie de 1,2 à 5 p. 100 du poids total du fer. Mais bien qu'ici encore une petite quantité de fer reste en solution, les résultats du dosage sont toujours trop élevés. Dans les essais faits par l'auteur, les pesées ont donné 0,0216 gramme au lieu de 0,0300 gramme et 0,1408 à 0,1333 gramme au lieu de 0,1379 gramme.

Avec la méthode de Moore (sel ferreux avec métaphosphate d'ammoniaque) les résultats sont encore légèrement trop forts, bien que le fer ne soit pas déposé en totalité. Dans ce cas, le léger dépôt laissé par dissolution du métal dans l'acide sulfurique contient un peu de carbone, mais surtout du phosphore. (*Moniteur Scientifique*, p. 762, 1899, d'après Beritché XXXII, 1. 64).

REVUE TECHNOLOGIQUE ÉTRANGÈRE

Le chlorure de sodium facilite la calcination des roches à ciment.

La société des ciments de Vilvorde en Belgique fabrique son ciment portland en ajoutant environ 1/2 p. 100 de chlorure de sodium aux matières premières lors de la calcination dans les fours. Il paraît que le produit ainsi obtenu est doué de résistances plus élevées et que la cuisson s'effectuerait bien plus aisément, en donnant lieu à une économie de combustible. Tout le monde connaît la réaction du chlorure de sodium sur la silice à haute température, il se peut qu'il y ait quelque chose d'analogue pour le ciment. On ne retrouve pas de chlorure de sodium dans le produit fini.

Les isomères chimiques du soufre.

Dans la *Zeitschrift für anorganische Chemie* Küster examine ce qui se passe en chauffant le soufre. Une portion de cet élément se transforme en une modification insoluble dans le sulfure de carbone. D'après les essais effectués il résulterait que le soufre soluble et celui qui est insoluble ont des molécules différentes, c'est-à-dire qu'il n'y a non seulement isomérisie physique, mais aussi isomérisie chimique analogue à celle qui existe entre l'ozone et l'oxygène.

L'industrie de la soie en Toscane.

Dans une statistique des industries en Toscane récemment publiée par la chambre de commerce de Florence, on trouve les renseignements suivants sur l'industrie de la soie :

Cette industrie est l'une des plus anciennes de la province, puisque dès 1204 elle était représentée par des consuls. Sous l'impulsion des Lucquois, qui étaient passés maîtres dans la fabrication des soieries, Florence possédait en 1474, 84 ateliers où l'on tissait des draps d'or et d'argent et des étoffes brochées ; elle les expédiait à Lyon, à Genève, en Espagne, en Sicile, en Turquie, en Syrie, en Allemagne et même en Angleterre.

Pendant longtemps, la fabrique florentine acheta au dehors la matière première qu'elle transformait ; ce ne fut, en effet, qu'à la fin du xv^e siècle que l'in-

dustrie de la soie fut introduite en Toscane. Puis, la décadence survint ; presque toutes les fabriques d'étoffes ont disparu et l'industrie de la filature et du moulinage elle-même a perdu, depuis quelques années, beaucoup de son importance par suite de la concurrence des soies asiatiques et du manque d'exportation à l'étranger.

La filature de la soie compte actuellement 15 établissements dont 8 à vapeur et 7 à feu avec un personnel de 1.034 ouvriers et ouvrières.

EUG. ACKERMANN.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de chimie analytique qualitative
Par MM. Louis DUPARC, E. DEGRANGE et A. MONNIER
(Chez Alcan-Lévy, 108, boulevard Saint-Germain).

Ce traité, dû à la collaboration de M. L. Duparc, professeur de minéralogie et directeur des laboratoires d'analyse à l'Université de Genève, et de ses assistants, MM. E. Degrange et A. Monnier, est un vrai livre de laboratoire.

Les auteurs ont eu en vue, en effet, non seulement de résumer, sous forme de tableaux systématiques très ingénieusement présentés, les marches pour l'analyse qualitative des bases et des acides, mais encore ; afin que le débutant puisse se rendre compte des réactions qu'il met en œuvre pour arriver à déceler la présence des divers corps, de grouper, d'après les grandes méthodes de séparation utilisées en analyse, les propriétés générales du métal, celles de ses oxydes, hydrates et de sels et de représenter toutes les réactions par des formules.

Dans les tableaux systématiques, chaque opération servant à déceler tel ou tel élément, porte, avec le symbole de ce dernier un numéro d'ordre qui renvoie à la réaction particulière.

Tous ceux qui ont eu à diriger des élèves savent combien l'analyse du groupe comprenant les corps précipitables par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque présente des difficultés pour les débutants, lorsqu'ils ont affaire à des mélanges contenant à la fois des phosphates, borates, oxalates, fluorures, fluosilicates, des bases alcalino-terreuses, en même temps que les mélanges de ce groupe.

Il était donc intéressant d'étudier dans le traité d'analyse du professeur de Genève, cette question particulière et de voir si elle était présentée d'une façon nouvelle et moins compliquée que la marche que l'on trouve, avec quelques variantes, dans les grands traités d'analyse chimique, tels que Rose, Frésenius, Carnot.

En ne s'occupant que de la séparation des acides phosphorique et oxalique, les auteurs nous semblent avoir laissé

subsister toutes les complications résultant de la présence des borates, fluorures, fluosilicates des terres alcalino-terreuses, aussi nous estimons que le procédé qu'ils indiquent pour séparer l'acide phosphorique et l'acide oxalique, par l'acide azotique et l'étain, est bien compliqué, surtout pour n'aboutir qu'à la séparation de deux seulement des acides qui rendent l'analyse du groupe si difficile pour les débutants. Il y a là un point important qui mériterait d'être étudié et que nous signalons aux savants auteurs du traité d'analyse, pour leur prochaine édition.

Nous avons aussi remarqué que la marche systématique de ce traité ne vise, ni la recherche de l'or, ni celle du platine, dans le groupe précipitable par l'hydrogène sulfuré; il y a là une lacune, voulue sans doute, dont nous ne saisissons pas la raison, car la recherche de ces corps ne compliquait pas beaucoup les tableaux.

En résumé, si la marche analytique exposée par les auteurs, laisse place à quelques observations, leur traité d'analyse présente un grand intérêt pour les étudiants en raison des nombreuses équations chimiques représentant les formules des réactions et la façon très claire dont elles sont présentées.

L'ouvrage est terminé par un schéma original, très simple, donnant la liste des bases et des acides avec la solubilité de leurs sels, qui permettra à l'élève de savoir quels corps ne sont pas à rechercher en présence de cer-

tains éléments trouvés et d'interpréter les résultats de l'analyse.

FERDINAND JEAN.

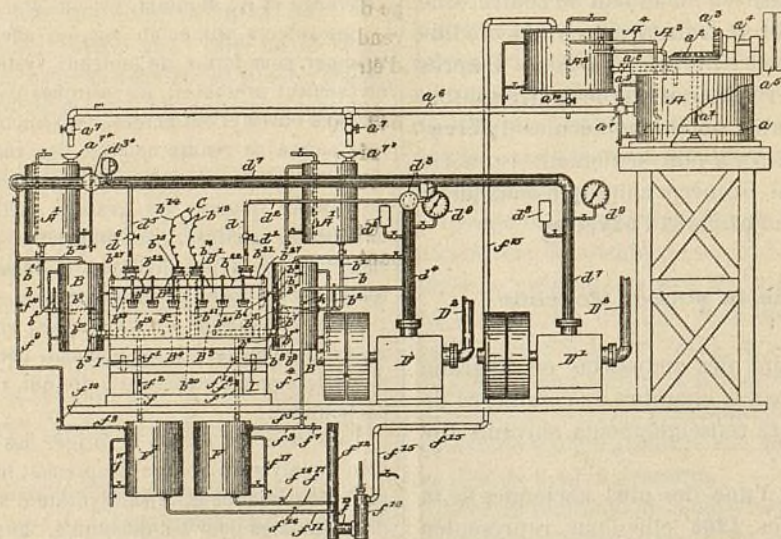
Dictionnaire de Chimie Industrielle (Bernard Tignol, éditeur, 53 bis, quai des Grands-Augustins, Paris).

Le fascicule 24/25 du *Dictionnaire de Chimie Industrielle*, par A. Villon et Guichard, qui vient de paraître, contient d'importants articles sur l'hydrotimétrie, l'analyse bactériologique des eaux, la fabrication de l'iode, les colorants jaunes, la laine et le lait.

BREVETS D'INVENTION AMÉRICAINS

641 820 — Appareil pour l'électrolyse industrielle.
Wilfred Barnes, Lynn, 17 janvier 1898, série 666.845.

Cet appareil se compose d'une cuve hermétiquement close dans laquelle se produit l'électrolyse qui est divisée en deux compartiments au moyen d'un diaphragme: dans chaque compartiment se trouve une électrode reliée à l'un des pôles d'un générateur d'électricité.



L'alimentation de cette cuve se fait au moyen d'un réservoir supérieur communiquant tout d'abord avec deux réservoirs intermédiaires reliés respectivement à chacun des compartiments de la cuve d'électrolyse. Ces deux réservoirs intermédiaires sont de plus en communication avec une machine à vide reliée également aux deux compartiments de la cuve électrolytique. De plus les deux compartiments sont reliés par leur partie inférieure avec deux chambres spéciales, dites chambre à vide, qui ont une conduite commune conduisant à un réservoir spécial placé

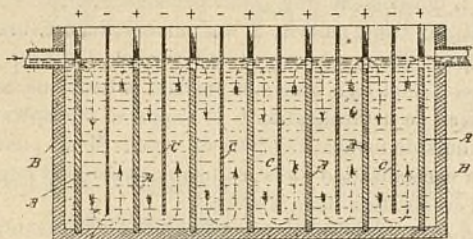
à côté du réservoir supérieur qui alimente la cuve électrolytique.

643 096 — Procédé de dorure et d'argenter par l'électrolyse au moyen de solutions cyanées. — Samuel B. Christy, Berkeley, 9 février 1898, série 669.615.

Les solutions que l'on utilise pour la dorure et l'argenter sont des solutions cyanées renfermant de l'or et de l'argent et qui proviennent du traitement des *tailings* et

des *concentrés* et dans lesquelles on met un alcali libre.

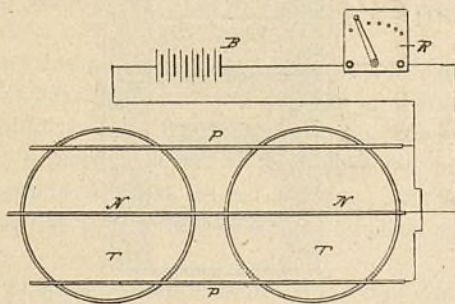
Le procédé consiste : 1° Dans le dépôt de l'or et de l'argent contenus dans ces solutions sur des cathodes mobiles suffisamment nombreuses et assez larges pour assurer le dépôt convenable ; 2° Le dépôt ainsi formé, les cathodes



sont transformées en anodes et on augmente la dilution des solutions cyanées ; en ayant soin de diminuer à chaque opération le nombre des anodes et des cathodes on parvient à augmenter la couche d'or ou d'argent déposée.

641 709 — Procédé pour obtenir des dépôts d'aluminium. — William H. Legate, Hartford, 10 mars 1899, série 708.574.

Ce procédé consiste à obtenir des dépôts d'aluminium par voie électrolytique. On nettoie d'abord la surface sur laquelle doit s'effectuer le dépôt en la passant dans les solutions suivantes : une solution d'acide chlorhydrique à 15° Baumé ; une solution de cyanure de potassium à 20° Baumé ; une solution d'acide phosphorique à 50° Baumé ; une solution de bichlorure de mercure ; une solution



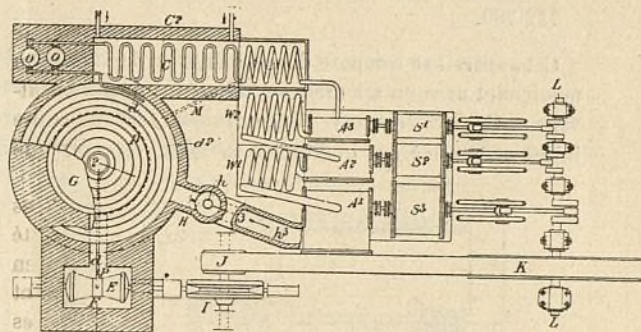
alcaline : on passe ensuite dans la solution contenant l'aluminium et l'on soumet à l'électrolyse.

La solution de bichlorure de mercure contient pour un gallon d'eau deux livres de sel ammoniac et une once de bichlorure de mercure.

L'aluminium se dépose alors sur la surface où s'effectue le dépôt sous forme d'amalgame. Le dépôt s'effectue progressivement jusqu'à épuisement de la solution.

642 505 — Appareil pour réfrigérer et liquéfier l'air ou d'autres gaz. — Edgar, C. Thrupp, Walton-sur-Thames (Angleterre), 28 février 1899, série 707.202.

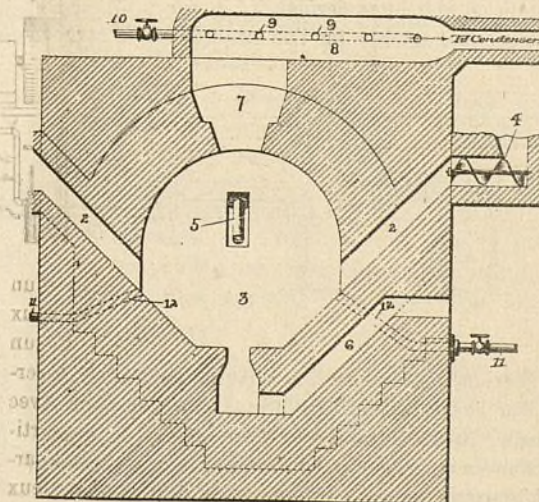
L'appareil proposé pour réfrigérer et liquéfier l'air ou d'autres gaz, se compose d'une turbine enfermée dans une enveloppe non conductrice et possédant une série d'espaces annulaires dont le dernier communique avec un réservoir également entouré d'une enveloppe isolante et dans lequel se rend le gaz liquéfié. L'appareil de compression et de réfrigération se compose de deux ou plusieurs



cylindres compresseurs marchant inégalement et communiquant avec des chambres de réfrigération dans lesquelles l'air comprimé est maintenu à une température inférieure à celle de congélation de l'eau. Ces chambres de réfrigération communiquent avec d'autres chambres dans lesquelles se déposent sous forme de neige les impuretés. Le gaz se rend ensuite dans des échangeurs de température avant d'être amenés dans les espaces annulaires de la turbine.

642 390 — Procédé de fabrication de l'acide sulfurique. — Van Denbergh, Buffalo, 11 avril 1896, renouvelé, 15 juin 1899, série 720.709.

Ce procédé consiste à soumettre des matériaux contenant du soufre à la chaleur et d'électrolyser le produit



obtenu au moyen d'un courant électrique ; on peut également appliquer directement ce procédé aux matériaux main-

